JUL 23 1931

1931 · NEUE FOLGE · BAND 131 · HEFT 1 bis 3

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn
W. Dilthey und Ferd. Quint: Beitrag zur Kenntnis der Oxydationsprodukte von Pyryleniumsalzen. (Über Pyryleniumverbindungen, XVIII.) 1

Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen
Maria Bredt-Savelsberg und Elisabeth Bund: Über Campherchinon-diäthylacetal und seine Umwandlung in 2-Oxy-3-oxocamphan („2-Oxy-epicampher"). 2. Mitteilung über die Umwandlungen des Campherchinons 29

Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen
J. Bredt: Über 3-Oxy-campher und 2-Oxy-epicampher sowie über die 3-Oxy-campher-(3-carbonsäure) und die 2-Oxy-(2-3-oxydo-)camphan-(3-carbonsäure). 4. Mitteilung über Oxy-campher. (Mitbearbeitet von M. Fischer) 49

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin
Ernst Bergmann: Zur Kenntnis der doppelten Bindung. (Bemerkungen zu der Notiz von P. Petrenko-Kritschenko) 68

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Deutschen Universität in Prag
Hans Waldmann: Über Benzanthrachinone 71

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig
Gustav Heller: Umwandlung von Chinazolonen in Triazolderivate, III. (Nach Versuchen von Rudolf Mecke) 82

Mitteilungen aus der Chemischen Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag
Hanns John und Emil Andraschko: Chinolinderivate, XXV. Synthese 2-phenylierter 2′-Methyl-4′-oxy-5′-i-propyl-4-chinoline . 90

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Beitrag zur Kenntnis der Oxydationsprodukte von Pyryleniumsalzen

(Über Pyryleniumverbindungen, XVIII[1])

Von **W. Dilthey** und **Ferd. Quint**

(Eingegangen am 8. April 1931)

Vor einigen Jahren machte P. Karrer[2]) die interessante Beobachtung, daß Anthocyanfarbstoffe mit Wasserstoffsuperoxyd in neutraler bzw. saurer Lösung sehr rasch der Oxydation anheimfallen, wobei farblose Körper zweifelhafter Konstitution entstehen.

Die Mitteilung dieser Reaktion traf zusammen mit analogen Beobachtungen, die im hiesigen Institut an auxochromfreien Benzopyryleniumsalzen gemacht worden waren. Wie schon kurz erwähnt[3]), werden die Perchlorate vom 2-Oxy-1-naphthaldehyd sich ableitender Naphthopyryleniumsalze in Eisessiglösung durch Wasserstoffsuperoxyd in der Kälte rasch oxydiert, wobei Farbe und eventuelle Fluorescenz verschwinden und farblose Oxydationsprodukte erhalten werden. Diese Reaktion wurde nun auf eine Reihe von Benzopyryleniumsalzen und auch auf Salze des einfachen, arylierten Pyryleniums ausgedehnt, wobei sich zeigte, daß in allen Fällen sehr leicht Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd eintritt, daß aber die Oxydationsprodukte aus schwer entwirrbaren Gemischen bestehen. In einigen Fällen jedoch

---

[1]) XVII. Mitteilung: Dies. Journ. [2] **114**, 153 (1926).

[2]) P. Karrer, Rose Widmer, A. Helfenstein, W. Hürliman, O. Nievergelt u. P. Monsarrat-Thoms, Helv. X, 729 (1927).

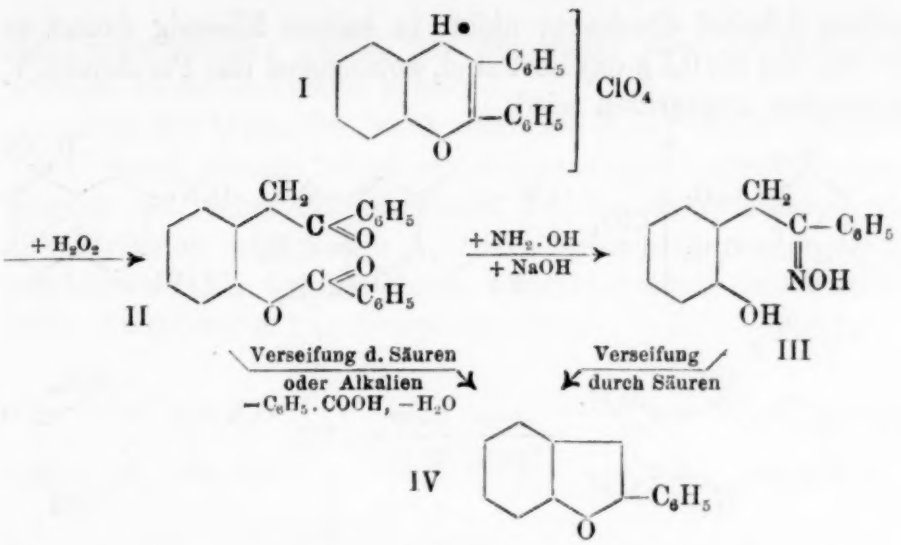
[3]) W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken, dies. Journ. [2] **114**, 179 (1926).

gelang es, aus den meist öligen Oxydationsprodukten krystallisierende Substanzen zu gewinnen und ihre Beziehungen zum Ausgangskörper zu ermitteln. Dabei erwies sich, daß der Verlauf der Oxydation bei verschiedenen Ausgangsmaterialien ganz verschieden sein kann, so daß es fast aussichtslos erschien, alle diese Produkte unter einheitlichem Gesichtspunkte zu ordnen. Schließlich gelang es aber doch zu zeigen, daß das erste faßbare Oxydationsprodukt bei allen untersuchten Pyryleniumsalzen analoger Art insofern ist, als es der Analyse nach stets ein Sauerstoffatom mehr hat als die dem Salz zugrunde liegende Pseudobase.

Karrer hat unter allem Vorbehalt angenommen, daß durch die Oxydation eine Ketogruppe in γ-Stellung des Pyryleniumringes entstehe. Unter unseren Oxydationsprodukten wären daher Derivate des Chromons oder seiner Aufspaltungsprodukte zu erwarten gewesen. Diese hätten durch Reduktion die Chromeniumsalze, aus denen sie entstanden waren, zurückliefern müssen, was jedoch nicht der Fall war. Da die Oxydation mit wäßrigen Lösungen von H_2O_2 (Perhydrol) vorgenommen wurde, wobei es auf die Konzentration wenig ankommt, dachte man anfangs daran, den Oxydationsprodukten die Formel der Pseudobase zu geben, in welche man ein Oxido-O-Atom einfügte, obwohl dies mit den Eigenschaften der Oxydationsprodukte schlecht harmonierte. Diese besitzen nämlich keine basischen Eigenschaften mehr, gestatten durch Reduktion keine Rückgewinnung der Salze und zeigen vor allen Dingen keine oxydierenden Eigenschaften, welche echten Oxidokörpern eigentümlich sind.

Die Oxydation mußte daher tiefer greifend gewirkt haben. Daß sie nicht den Weg über die aufgespaltene Pseudobase genommen hatte, ging daraus hervor, daß alle Oxydationsprodukte in kaltem, wäßrigem Alkali unlöslich waren. Erst beim Kochen wurde das phenolische Hydroxyl frei, denn jetzt trat Lösung ein. Als Spaltprodukt fand sich stets eine Säure vor, deren Natur mit dem Radikal der α-Stellung wechselte. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung ergab sich nun außer der Säure o-Oxy-desoxybenzoin bzw. dessen Derivate oder Homologe bzw. deren Umwandlungsprodukte.

Ausgehend vom 2,3-Diphenyl-benzopyryleniumperchlorat (I), erhält man folgende Produkte:

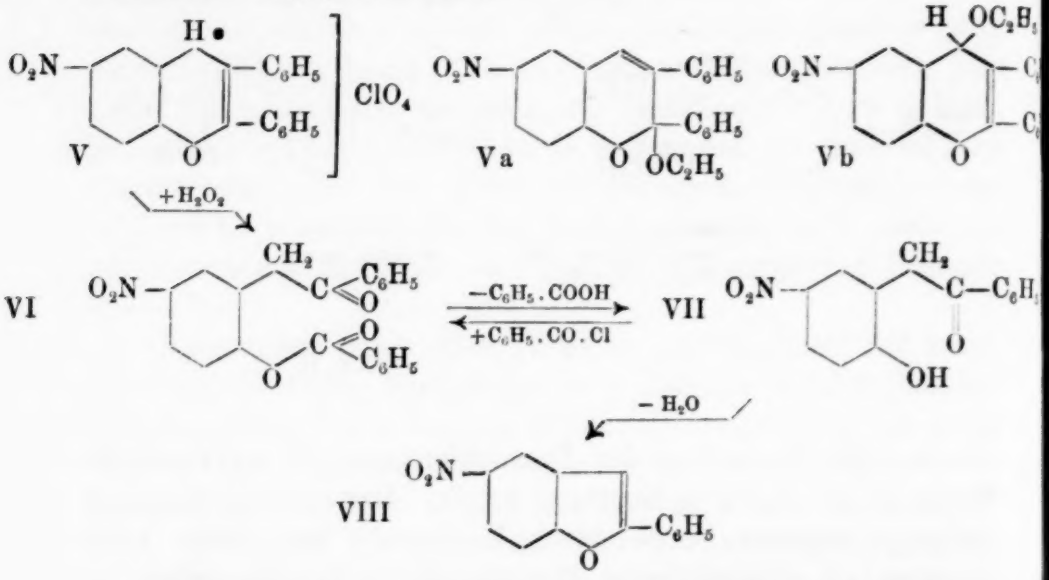


Die bei der Verseifung des Benzoylderivates (II) freiwerdende Benzoesäure wurde in Substanz gefaßt. Das von uns erhaltene 2-Phenyl-cumaron wurde durch Mischprobe mit einem nach Stoermer[1]) synthetisierten identifiziert. o-Oxy-desoxybenzoin erhielten wir vorläufig nicht, da es bei den angewandten Bedingungen spontan unter Wasserabspaltung in 2-Phenyl-cumaron übergeht. Es konnte jedoch in Form seines Oxims abgefangen werden, das sich durch saure Verseifung ebenfalls in 2-Phenyl-cumaron überführen ließ. Im Falle des 2,3-Diphenyl-6-nitro-benzopyryleniumperchlorats (V) gelang es jedoch auch, das freie 6-Oxy-3-nitro-desoxybenzoin (VII) zu erhalten, das infolge der Nitrogruppe ein auch in Lösung recht beständiges Alkalisalz liefert.

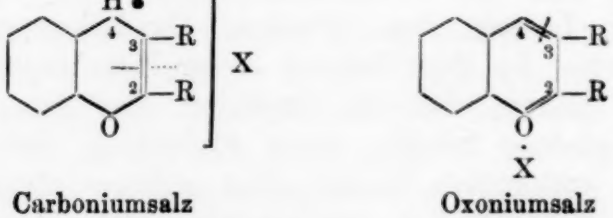
Hier gelingt es auch einwandfrei zu zeigen, daß die bei der Verseifung abgespaltene Benzoesäure als Benzoyl an der Hydroxylgruppe sitzt, da die Benzoylierung von (VII) in wäßrig alkalischer Lösung zum primären Oxydationsprodukt (VI) zurückführte. An dem Beispiel dieser Nitrokörper läßt sich auch gut zeigen, daß die Oxydation das Salz und nicht seine Pseudobase betrifft, deren Entstehung durch das im Perhydrol vorhandene Wasser ohne weiteres plausibel wäre. Behandelt man nämlich den unschwer aus (V) erhältlichen Äthyläther (Va) oder (Vb) mit H_2O_2, so reagiert derselbe in

[1]) R. Stoermer, Ber. **36**, 3979 (1903).

kaltem Alkohol überhaupt nicht; in kaltem Eisessig dauert es 24 Stunden bis 0,1 g oxydiert sind, wohingegen das Perchlorat (V) momentan angegriffen wird.



Damit ist nun festgestellt, daß die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd eine Aufspaltung des Pyryleniumringes, dessen Vorhandensein durch die Natur der Spaltprodukte bewiesen wird, an einer 2,3-Stelle herbeiführt, die man nach der vielfach noch üblichen Formulierung eines Oxoniumsalzes mit 4-wertigem Sauerstoff gegenüber der 3,4-Bindung als die stabilere hat ansehen müssen. Wenn durch oxydativen Abbau die Lage einer Doppelbindung festgelegt werden darf, so müßte dieselbe hier zwischen den 2- und 3-C-Atomen liegen, was aber nur möglich ist, wenn man die Salze als Carboniumsalze mit heteropolarem 4-C-Atom auffaßt.[1])



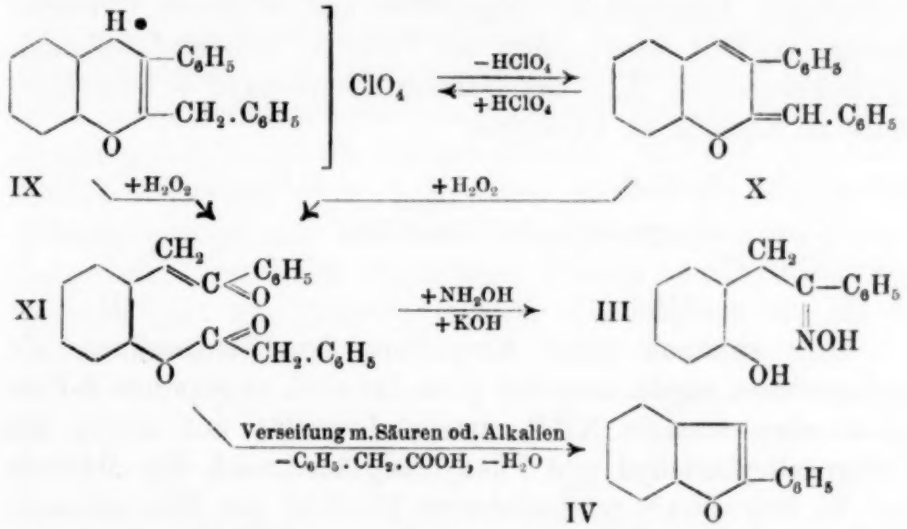
Carboniumsalz Oxoniumsalz

Die orthochinoide Oxoniumformel würde zwar auch eine

[1]) Neuerdings wurde es wahrscheinlich, daß die Oxydation an dem heteropolaren C-Atom (in diesem Falle α-C-Atom) einsetzt. Anm. b. d. Korr.

2,3-Lückenbindung haben, aus ihr würde aber o-Oxy-desoxybenzoin kaum entstehen können.

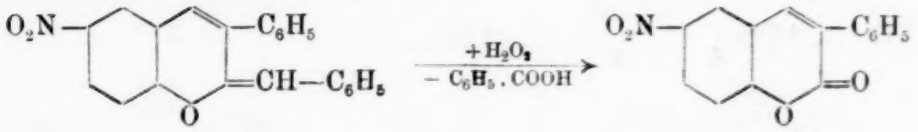
Daß die Oxydation auch dann an dieser Stelle (zwischen 2,3-C-Atom) einsetzt, wenn ein andersartiger Verlauf durchaus möglich ist, lehrt die Oxydation des aus Salicylaldehyd und Dibenzylketon erhältlichen 2-Benzyl-3-phenyl-benzopyryleniumperchlorats (IX), welches durch Säureabspaltung leicht in die gelbe Anhydrobase (X) übergehen kann.



Wird die gelbe Anhydrobase (X) in Eisessig mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert — es ist hierbei für das Endresultat ohne wesentliche Bedeutung, ob man bei der Oxydation Überchlorsäure zusetzt oder nicht, da die Säure nur reaktionsbeschleunigend wirkt —, so erhält man in der Kälte oder in mäßiger Wärme als Hauptprodukt den bei 103—104° schmelzenden Phenylessigsäureester des o-Oxy-desoxybenzoins (XI), denn bei der Verseifung mit Säuren oder Alkalien erhält man einerseits Phenylessigsäure, andererseits direkt 2-Phenyl-cumaron, während o-Oxy-desoxybenzoin auch hier nur in Form seines Oxims gefunden wurde. Die beiden letztgenannten Körper (III) und (IV) sind mit den beiden Abbauprodukten von (I) identisch.

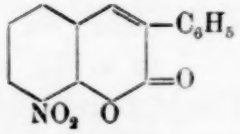
Daß beide Körper (IX) und (X) bei der Oxydation mit H_2O_2 dieselben Produkte liefern und bei beiden Phenylessigsäure als Spaltprodukt erscheint, ist bei dem Salz (IX) ohne weiteres verständlich. Daß es aber auch der Fall ist bei seiner Anhydrobase ist schon auffällig, obgleich bei der Oxy-

dation in Eisessig das Acetat oxydiert werden könnte. Die Oxydation geht aber auch in relativ guter Ausbeute in Methyl- oder Äthylalkohol ohne besonderen Säurezusatz, wobei das zu erwartende 3-Phenyl-cumarin nicht aufgefunden wurde. Hier müßte daher schon die Annahme gemacht werden, daß geringe Mengen Säure zur Salzbildung und damit zur Einleitung der Reaktion, die selbst säurebildend ist, genügen. Denn daß die wahre Anhydrobase entsprechend der Formel (X) an der α-ständigen Äthylenlücke angegriffen und zu einem Cumarinderivat oxydiert wird, lehrt ein Versuch, 2-Benzal-3-phenyl-6-nitrobenzopyran (XII) mit Wasserstoffsuperoxyd + Überchlorsäure in Eisessig zu oxydieren.



XII XIII

Hier entstand unter Abspaltung von Benzoesäure, die nachgewiesen wurde, ziemlich glatt das noch unbekannte 3-Phenyl-6-nitro-cumarin (XIII), dessen Identität mit einem aus 5-Nitrosalicylaldehyd und Phenylessigsäure nach der Methode von W. Borsche[1]) synthetisierten Produkt die Mischschmelzpunktsprobe ergab. Ein analoges Resultat, also die Bildung von 3-Phenyl-8-nitro-cumarin (XIV), lieferte die Oxydation der Anhydrobase aus 3-Nitrosalicylaldehyd und Dibenzylketon.

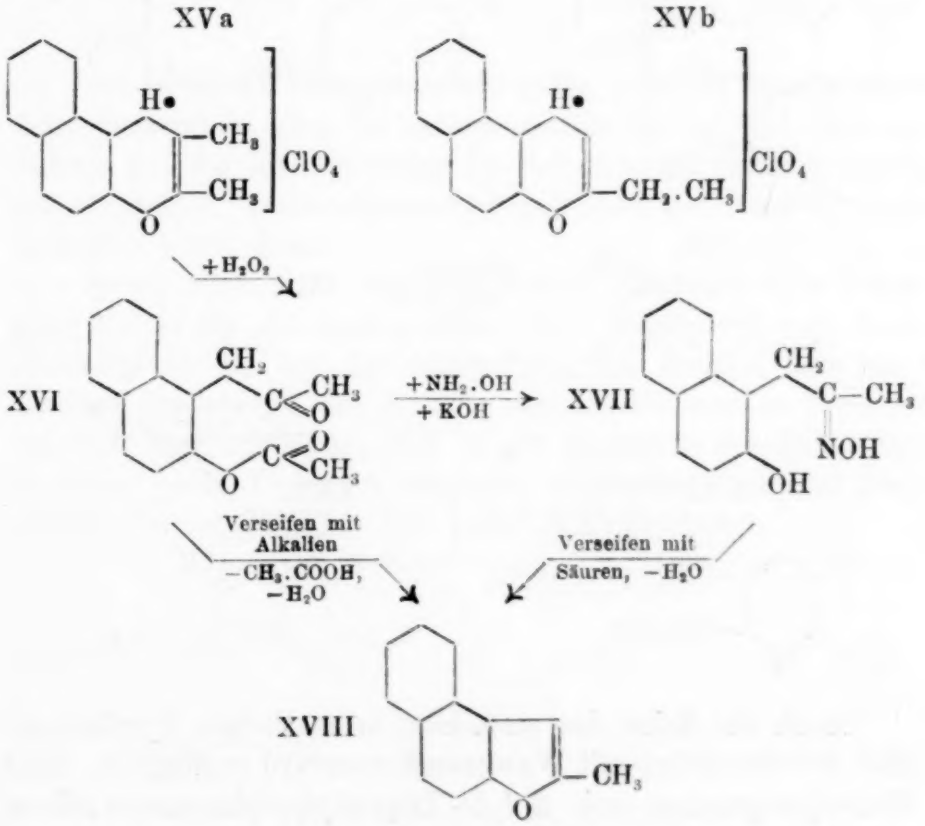
XIV 

Eine Ursache für das verschiedene Verhalten von nitriertem und nichtnitriertem Ausgangsmaterial dürfte in der bedeutend geringeren Salzbeständigkeit der Nitropyryleniumsalze zu suchen sein, die auch als Perchlorate und bei Gegenwart überschüssiger Perchlorsäure die Säure leicht abspalten, so daß sie sich dem angreifenden Sauerstoff gegenüber in der Äthylenform befinden. In der Tat läßt sich von den beiden erwähnten nitrierten Äthylenkörpern nur (XII) in ein sehr unbeständiges, schon mit Äther zerfallendes Perchlorat über-

[1]) W. Borsche, Ber. 42, 3598 (1909).

führen, während die isomere Nitroverbindung bisher überhaupt nicht in ein festes Salz verwandelbar war.

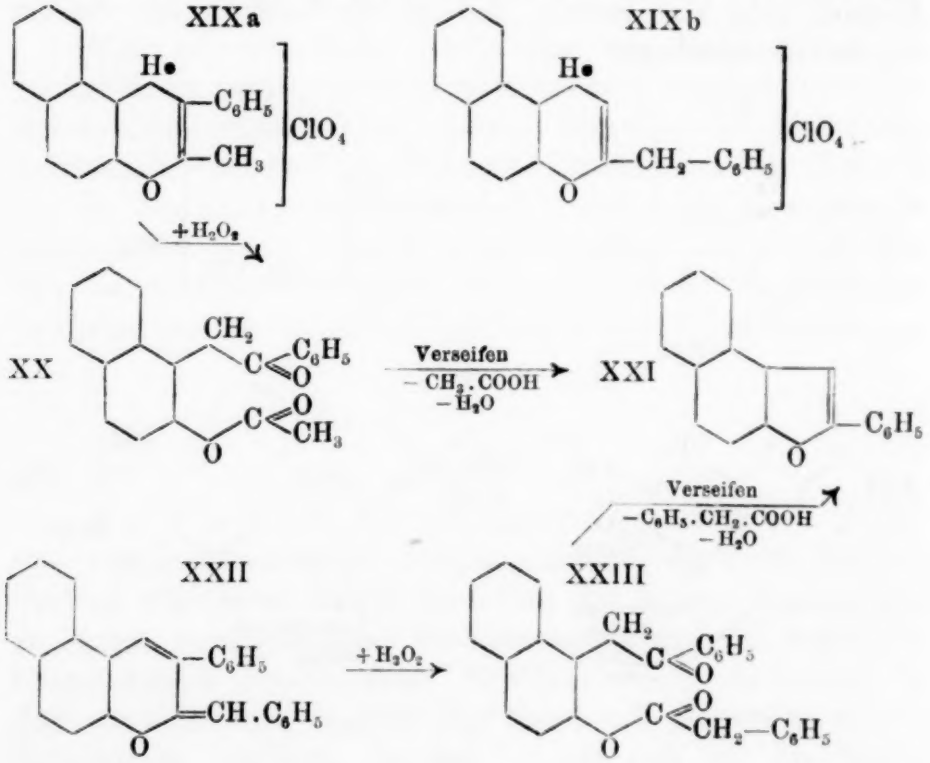
Die weniger salzbeständigen Nitroderivate liefern daher Cumarine; die beständigen nitrofreien Körper (IX) und (X) werden zu o-Oxy-desoxybenzoin-derivaten aufgespalten, enthalten also die Lücke zwischen 2- und 3-C-Atom. Letzteres ist aber nur möglich, wenn nicht der Äthylenkörper (X), sondern sein Salz es ist, das der Oxydation anheimfällt. Hierfür sprechen folgende Gründe: 1. Das Auftreten von Phenylessigsäure als Oxydationsprodukt und 2. die Tatsache, daß die Geschwindigkeit der Oxydation des Äthylenkörpers (X) bedeudend hinter derjenigen des Salzes (IX) zurücksteht. Das Salz (IX) oxydiert sich innerhalb weniger Minuten, während (X) in alkoholischer Lösung ohne besonderen Säurezusatz stundenlang gekocht werden muß und auch mit Eisessig allein bei Zimmertemperatur erst nach tagelangem Stehen aufoxydiert wird. Hieraus geht klar hervor, daß es die Salzform ist, die der Oxydation unterliegt.



Die Übertragung der Reaktion auf Naphthopyryleniumsalze zeigt einen ganz analogen Verlauf. So wird z. B. das aus 2-Oxy-1-naphthaldehyd und Methyläthylketon entstehende 2,3-Dimethyl-naphthopyryleniumperchlorat (XVa) zum Acetat des 2-Oxy-1-naphthyl-acetons (XVI) abgebaut, wobei 2-Methyl-naphthocumaron (XVIII) und Essigsäure entsteht.

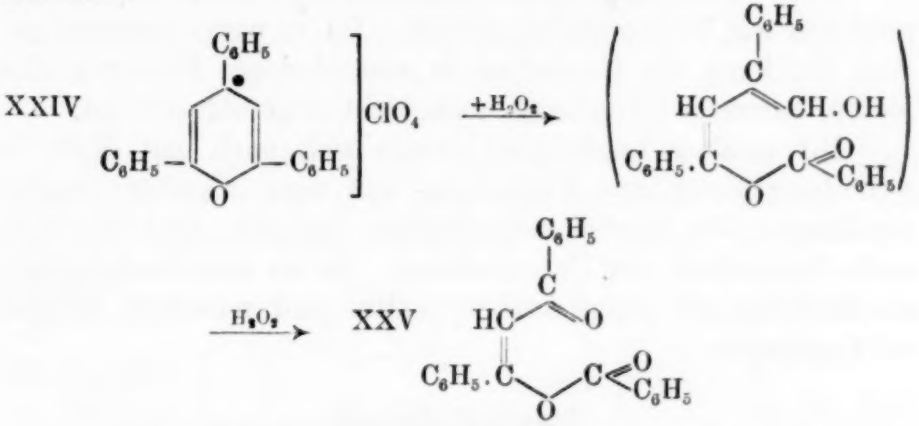
Dieser Abbau hat insofern strukturelle Bedeutung, als er Formel (XVa) für das Salz beweist und XVb ausschließt, denn dann wären Naphthocumaron und Propionsäure zu erwarten gewesen.

In derselben Weise läßt sich entscheiden, daß das Kondensationsprodukt von 2-Oxy-1-naphthaldehyd mit Phenylaceton der Formel (XIXa) und nicht (XIXb) entspricht, denn es liefert ebenso wie die Anhydrobase (XXII) des 2-Benzyl-3-phenyl-naphthopyryleniumsalzes das 2-Phenyl-naphthocumaron (XXI); hier unter Abspaltung von Phenylessigsäure, dort von Essigsäure.



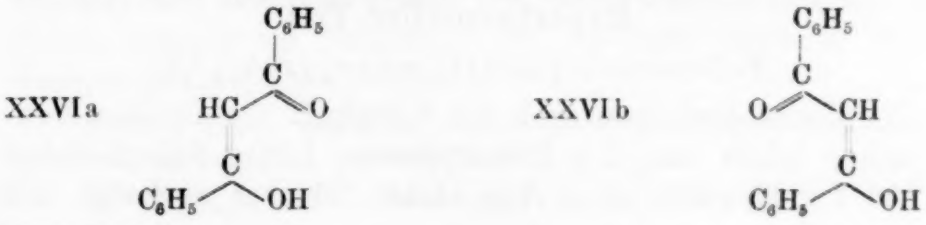
Auch die Salze des einfachen, aromatischen Pyryleniums sind der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd zugänglich. Eine Eisessigsuspension von 2, 4, 6 - Triphenylpyryleniumperchlorat

(XXIV) verliert z. B. nach Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd in der Kälte nach einigen Tagen jede Fluorescenz, wobei fast totale Lösung eintritt. Es gelang, aus dem Reaktionsgemisch einen bei 108—109° schmelzenden Körper zu isolieren, der aber nicht mehr das augenscheinlich unbeständige primäre Oxydationsprodukt vorstellt, sondern sich als das bereits von L. Claisen[1]) beschriebene O-Benzoat des Dibenzoylmethans entpuppte. Die Oxydation hat demnach folgenden Verlauf genommen:



Bei dieser Oxydation verschwindet über ein nichtgefaßtes Zwischenprodukt das 3-C-Atom vollständig, so daß hier ein Schluß auf die Formulierung des Salzes nicht zulässig ist, da die Oxydation auch zwischen den 3- und 4-C-Atomen stattgefunden haben kann.

Andererseits läßt sich aus diesem Ergebnis eine Folgerung ziehen für die Konfiguration der 1,3-Diketone bzw. deren Enolformen. Da bei der Aufspaltung von Ringen, falls keine Umlagerung erfolgt, die Bildung von Cis-Formen zu erwarten ist, darf man schließen, daß in der Enolform des Dibenzoylmethans beide O-Atome einander zugeneigt sind und demgemäß Formel (XXVIa) und nicht (XXVIb) haben.



[1]) L. Claisen u. E. Haase, Ber. 36, 3679 (1903).

Da dieses Ergebnis mit der Fähigkeit dieser Diketone, Eisen- und Kupferkomplexe sowie zahlreiche Komplexe mit Metalloiden (Siliconiumsalze usw.) zu bilden, bei denen ebenfalls Cis-Stellung der O-Atome angenommen wird, übereinstimmt, wird man Umlagerungen als nicht wahrscheinlich zu betrachten haben und das Ergebnis als eine willkommene Bestätigung für Notwendigkeit der Cis-Stellung bei derartiger Komplexbildung betrachten dürfen.

Auch Tetraphenyl-pyryleniumperchlorat liefert Oxydationsprodukte mit Wasserstoffsuperoxyd. Da es unsymmetrisch gebaut ist, kann die Oxydation in verschiedener Richtung einsetzen, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Mit größter Leichtigkeit lassen sich auch mit H_2O_2 in 4-Stellung phenylierte Flavenium- und sogar Xantheniumsalze oxydieren. Die hierbei entstehenden Produkte sind ebenfalls noch Gegenstand der Untersuchung. Es ist auch beabsichtigt, die Reaktion auf einige Anthocyanidine und verwandte Körper zu übertragen.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß Benzo- und Naphtho-pyryleniumsalze sowie die Salze des einfachen Pyryleniums mit größter Leichtigkeit durch Wasserstoffsuperoxyd oxydiert werden, wobei eine Aufspaltung des Pyryleniumringes zwischen den C-Atomen in 2- und 3-Stellung erfolgt. Die Natur der Spaltprodukte beweist das Vorhandensein eines ringschließenden Sauerstoffatoms in den Salzen. Die leichte Oxydierbarkeit der Salze und die Spaltstelle sprechen gegen die Formulierung als Oxoniumsalze mit 4-wertigem Sauerstoff. Die Annahme eines Ringes mit drei konjugierten Lückenbindungen von benzolartiger Beständigkeit in den Salzen wird unhaltbar.

Experimenteller Teil

2-Benzal-3-phenyl-benzopyran[1]) (X)

Kondensiert man nach der Vorschrift von Leonie Neuhaus, indem man 2 g Dibenzylketon, 1,16 g Salicylaldehyd und 1 g Piperidin einen Tag stehen läßt, so verfestigt sich

[1]) Leonie Neuhaus, Diss. Bonn 1929.

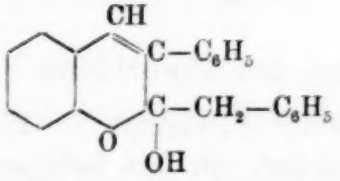
die Masse zu einem zähen Öl, aus dem sich durch Lösen in warmem Eisessig ein Krystallniederschlag gewinnen läßt, der aus einem Gemenge von farbloser Pseudobase und gelber Anhydrobase besteht. Um nur die letztere zu erhalten, kocht man das Öl mit 10 ccm Eisessig 4 Stunden am Rückfluß, fügt noch 20 ccm Eisessig hinzu und bringt nach dem Erkalten durch Kratzen mit einem Glasstab zur Krystallisation. Aus Alkohol erhält man zitronengelbe Nadeln vom Schmp. 112°, die sich in konz. Schwefelsäure orange lösen.

0,1467 g Subst.: 0,4794 g CO_2, 0,0746 g H_2O.

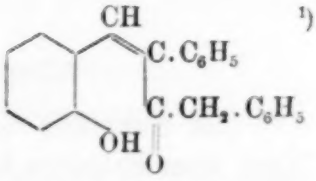
$C_{22}H_{16}O$	Ber. C 89,15	H 5,44
	Gef. „ 89,13	„ 5,69

Bei der Auflösung der Anhydrobase in Eisessig–Überchlorsäure beobachtet man auch eine braunrote Färbung. Das bei 182° schmelzende Perchlorat (vgl. unten) ist aber nur hellgelb.

Die Pseudobase



oder



[1])

Man trennt das oben beschriebene Gemisch durch kurzes Aufkochen in 0,5 n-Natronlauge, wobei die Pseudobase in Lösung geht. Beim Ansäuern scheidet sich ein flockiger Niederschlag aus, der am besten aus Benzol–Petroläther (1 : 1) umkrystallisiert wird. Schmp. 166—167°.

0,1030 g Subst.: 0,3175 g CO_2, 0,0533 g H_2O.

$C_{22}H_{18}O_2$	Ber. C 84,04	H 5,77
	Gef. „ 84,01	„ 5,79

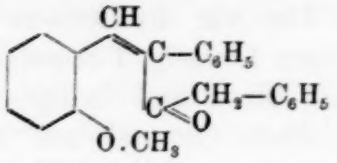
Behandelt man das Rohprodukt mit doppelt normaler Natronlauge und läßt nach dem Filtrieren abkühlen, so scheidet sich das Natriumsalz des o-Oxybenzylidenkörpers in feinen, orangeroten Nädelchen aus, die beim Trocknen über Phosphorpentoxyd rot werden.

0,0930 g Subst. gaben bei wiederholtem vorsichtigem Abrauchen mit konz. Schwefelsäure 0,0190 g Na_2SO_4.

$C_{22}H_{17}O_2Na$	Ber. Na 6,84	Gef. Na 6,61

[1]) Leonie Neuhaus, Diss. Bonn 1929.

Kondensation von Dibenzylketon und Salicylaldehydmethyläther mit Piperidin[1])



2 g Dibenzylketon und 1,3 g Salicylaldehydmethyläther werden in 10 ccm Alkohol und 1 g Piperidin gelöst. Beim Stehen über Nacht scheiden sich schöne weiße Blättchen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 140—142° schmelzen. Sie stellen ein den früher beschriebenen analoges Piperidinaddukt vor.

0,1022 g Subst.: 0,3049 g CO_2, 0,0696 g H_2O.

$C_{23}H_{20}O_2 + C_5H_{11}N$	Ber. C 81,3	H 7,5
	Gef. „ 81,2	„ 7,6

Abspaltung des Piperidins

Die Substanz wird unter Erwärmen in Eisessig gelöst. Nach dem Erkalten krystallisiert ein fast farbloses Pulver aus, vom Schmp. 138—139°, dessen Lösung in konz. Schwefelsäure orangefarbig ist.

0,1482 g Subst.: 0,4568 g CO_2, 0,0828 g H_2O.

$C_{23}H_{20}O_2$	Ber. C 84,12	H 6,14
	Gef. „ 84,07	„ 6,25

Entmethylierung

3,7 g Kondensationsprodukt (Schmp. 138—139°) und 6,5 g Aluminiumbromid werden 4—5 Stunden in Benzol rückfließend gekocht. Unter Bromwasserstoffentwicklung scheidet sich ein dunkles Öl ab, das nach Verdunsten des Benzols mit Wasser aufgenommen und mit Äther ausgeschüttelt wird. Beim Ansäuern färbt sich der Äther gelb; nach Verdunsten des Äthers bleiben gelbe Krystalle vom Schmp. 112° zurück, die sich durch Mischschmelzpunkt identisch erwiesen mit dem voranstehend beschriebenen 2-Benzal-3-phenyl-benzopyran.

[1]) Leonie Neuhaus, Diss. Bonn 1929.

Oxydation des 2-Benzal-3-phenyl-benzopyrans

Zu einer Aufschlämmung von 5 g des gelben Anhydrokörpers Schmp. 112° in 50 ccm Eisessig gibt man 10 ccm Perhydrol. Nach einigen Tagen ist das gelbe Produkt ganz in Lösung gegangen; ein weißes, krystallines Pulver hat sich abgeschieden. Dieses wird durch Umlösen aus heißem Alkohol in feinen, verfilzten Nädelchen erhalten, die bei 195—196° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe lösen. Sie sind unlöslich in Natronlauge. Beim Einleiten von trocknem Jodwasserstoff in eine ätherische Lösung der Substanz wird Jod in Freiheit gesetzt. Ein Oxim konnte bisher nicht erhalten werden. Ausbeute 0,2 g. Der Körper wurde ebenfalls von L. Neuhaus[1]) erhalten durch Oxydation des 2-Benzal-3-phenyl-benzopyrans mit Kaliumpermanganat in Aceton.

5,082 mg Subst.: 16,130 mg CO_2, 2,29 mg H_2O. — 0,2197 g Subst: in 10,82 g Benzol, 0,263° Depression. — 0,1504 g Subst.: in 10,82 g Benzol, 0,176° Depression. — 0,2924 g Subst: in 19,18 g Nitrobenzol, 0,26° Depression.

Gef. C 86,56 H 5,04 M = 396, 405, 410

Die Formulierung dieses Oxydationsproduktes steht noch aus.

Phenylessigsäureester des o-Oxy-desoxybenzoins (XI)

Die vom Körper Schmp. 196° befreite Essigsäurelösung wird in einen Überschuß von Wasser gegossen. Nach einiger Zeit hat sich ein zum Teil krystallinisch erstarrtes Öl abgeschieden, das durch Digerieren mit kaltem Alkohol ein fast farbloses Krystallpulver zurückläßt. Aus Alkohol fallen farblose, glänzende Rhomben vom Schmp. 103—104°. Sie sind unlöslich in Natronlauge und geben mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Halochromie. Ausbeute 0,8 g.

0,2573 g Subst.: 0,7536 g CO_2, 0,1338 g H_2O. — 0,1800 g Subst.: in 11,70 g Benzol, 0,242° Depression. — 0,5818 g Subst.: in 11,70 g Benzol, 0,763° Depression.

$C_{22}H_{18}O_3$	Ber. C 80,00	H 5,46	M = 330
	Gef. „ 79,88	„ 5,82	„ 326, 334

Man kommt zu demselben Körper, wenn man 2 g der Anhydrobase (Schmp. 112°) mit 30 ccm Methyl- oder Äthyl-

[1]) Leonie Neuhaus, Diss. Bonn 1929.

alkohol und 5 ccm Perhydrol 5—6 Stunden erhitzt, bis alles in Lösung gegangen ist. Die farblose Lösung, die nach Phenylessigsäureester riecht, reagiert gegen Lakmus sauer. Sie scheidet beim Verdünnen mit Wasser Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol mit den oben beschriebenen identisch sind. Ihre Menge beträgt 1,015 g. Aus der Mutterlauge erhält man beim Einengen noch das durch Abspaltung von Phenylessigsäure aus dem primären Oxydationsprodukt gleichzeitig entstandene 2-Phenyl-cumaron (vgl. weiter unten), welches man allein zu fassen bekommt, wenn man die Oxydation des 2-Benzal-3-Phenyl-benzopyrans bei Gegenwart von Eisessig in der Hitze vornimmt.

Verseifung des Phenylessigsäureesters des o-Oxydesoxybenzoins mit methylalkoholischer Kalilauge unter gleichzeitigem Ringschluß zum 2-Phenylcumaron (IV)

0,1 g des Esters (Schmp. 103—104°) werden in 5 ccm Methylalkohol gelöst und mit 1 g KOH versetzt, wobei sofort Gelbfärbung auftritt. Man erhitzt 5 Minuten rückfließend, säuert mit konz. Salzsäure an und verdünnt mit Wasser, worauf das 2-Phenylcumaron krystallin ausfällt. Es wird mit Natronlauge und Wasser gewaschen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol resultieren fettige, silberglänzende Blättchen vom Schmp. 121°, die alle Eigenschaften des in der Literatur beschriebenen 2-Phenyl-cumarons zeigen und mit einem nach Stoermer[1]) synthetisierten Produkt keine Depression geben. Ausbeute 0,045 g.

0,0988 g Subst.: 0,3133 g CO_2, 0,0471 g H_2O.

$C_{14}H_{10}O$	Ber. C 86,60	H 5,15
	Gef. „ 86,48	„ 5,33

Die Verseifung gelingt ebenfalls leicht mit Mineralsäuren.

Nachweis der Phenylessigsäure

Die stark nach Phenylessigsäure riechende saure Mutterlauge des Phenylcumarons (kocht man bei der Verseifung $^1/_2$ Stunde, so tritt Phenylessigsäuremethylestergeruch auf) wird

[1]) R. Stoermer, Ber. **36**, 3979 (1903).

mit Äther ausgeschüttelt, der nach dem Abdampfen reine Phenylessigsäure, die durch Mischschmelzpunkt identifiziert wurde, hinterläßt.

Oxim des o-Oxy-desoxybenzoins (III)

1 g Phenylessigsäureester des o-Oxy-desoxybenzoins wird in 20 ccm Alkohol mit 1 g salzsaurem Hydroxylamin in 2 ccm Wasser und 2 ccm 50prozent. Kalilauge[1]) etwa 1 Stunde rückfließend gekocht. Es tritt intensiver Geruch nach Phenylessigsäureäthylester auf. Beim Verdünnen mit viel Wasser entsteht eine milchige Trübung, aus der feine glänzende Nädelchen fallen.

Nach Umlösen aus verdünntem Alkohol schmelzen sie bei 138—139°.

5,6099 mg Subst.: 0,3048 ccm N (21°, 751 mm).[2])

$C_{14}H_{13}O_2N$ Ber. N 6,16 Gef. N 6,23

Verseifung des o-Oxy-desoxybenzoinoxims unter gleichzeitigem Ringschluß zum 2-Phenyl-cumaron (IV)

Eine geringe Menge des Oxims wird in wenig Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen 60—70prozent. Schwefelsäure 2—3 Minuten gekocht. Beim Verdünnen mit Wasser erhält man glänzende Blättchen, die bei 121° schmelzen. Ihre Identität mit 2-Phenyl-cumaron ergab die Mischprobe.

2-Benzyl-3-phenyl-benzopyryleniumperchlorat (IX)

Eine absolute ätherische Lösung von 2-Benzal-3-phenyl-benzopyran (X) läßt auf Zusatz von 70prozent. Perchlorsäure das Salz als hellgelbe, verfilzte Nädelchen fallen, die bei 182° unter Verpuffen schmelzen. Sie lassen sich aus heißem Eisessig, dem man einen Tropfen Perchlorsäure zusetzt, umkrystallisieren. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

---

[1]) Ein Versuch mit Natriumacetat an Stelle von Kalilauge führte zum selben Ergebnis.

[2]) Die Mikro-N-Bestimmungen in dieser Arbeit verdanken wir Herrn Dr. A. Hansen, Bonn. Die Mikro-C-H-Bestimmungen sind von Dr. A. Schoeller, Berlin.

0,1837 g Subst.: 0,0668 g AgCl.

$C_{22}H_{17}O_3Cl$ Ber. Cl 8,94 Gef. Cl 8,99

Beim Kochen mit verdünnten Alkalien oder Ammoniak geben sie 2-Benzal-3-phenyl-benzopyran zurück.

Oxydation des 2-Benzyl-3-phenyl-benzopyryleniumperchlorats Phenylessigsäureester des o-Oxy-desoxybenzoins (XI)

Versetzt man eine Aufschlämmung von 0,5 g obigen Perchlorats in 5 ccm Eisessig mit 0,25 ccm Perhydrol, so tritt augenblicklich Lösung und Entfärbung ein (vergleiche die Oxydation der dem Salz zugrunde liegenden Anhydrobase (X), die Tage in Anspruch nimmt). Nach 5 Minuten wird die Oxydationslösung mit Wasser gefällt und das bis zum nächsten Tage abgeschiedene Öl mit Alkohol angerieben. Ein farbloses Krystallpulver vom Schmp. 103—104° scheidet sich ab. Ausbeute 0,12 g.

Ein Gemisch mit dem Oxydationsprodukt des 2-Benzal-3-phenyl-benzopyrans schmolz bei 103—104°.

2-Benzal-3-phenyl-6-nitro-benzopyran[1]) (XII)

Nach Birgit Stallmann[1]) resultieren bei der Kondensation von Dibenzylketon und 5-Nitro-salicylaldehyd mit Piperidin verschiedene Produkte, je nach den angewandten Versuchsbedingungen. Es zeigte sich, daß Dibenzylketon sowohl mit einem, als auch mit 2 Mol. Nitrosalicylaldehyd kondensiert werden konnte. In der Regel wurden beide Produkte nebeneinander gebildet. Um in guter Ausbeute nur das 2-Benzal-3-phenyl-6-nitro-benzopyran zu erhalten wurde folgende Methode ausgearbeitet: 1,5 g p-Nitrosalicylaldehyd[2]) und 2 g Dibenzylketon werden in 15 ccm Alkohol aufgeschlämmt und trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Lösung erwärmt sich stark (kühlen) und färbt sich intensiv rot. Beginnt ein orangefarbener Niederschlag oder ein rotes Öl, welches alsbald erhärtet, auszufallen, so wird das Einleiten unterbrochen. Die nach einigen Stunden ausgeschiedene breiige Masse wird mit Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält orange-

[1]) Birgit Stallmann, Diss. Bonn 1929.

[2]) W. v. Miller, Ber. 20, 1927 (1887).

gelbe, verfilzte Nädelchen, die bei 195—196° zu orangerotem Öl schmelzen. Ausbeute 2—3 g.

Der Körper existiert in einer gelben und in einer — bei Gegenwart von Lösungsmitteln — instabilen orangeroten Form, die sich weder im Schmelzpunkt noch in den Analysendaten unterscheiden. Die stabile gelbe Form wird am besten durch langsames Auskrystallisieren aus Aceton, Alkohol oder Tetrachlorkohlenstoff + Petroläther erhalten, während die orangerote aus einer gesättigten heißen Benzol- oder Chloroformlösung mit Petroläther fällt. Beim Stehen in der Benzol-Petrolätherlösung verwandeln sich die orangeroten Krystalle innerhalb weniger Stunden in die gelben, wobei ein Einfluß des Lichtes nicht festgestellt werden konnte. Dasselbe ist der Fall beim Erhitzen. Bei 165—170° geht die orange Form in die gelbe über. Der umgekehrte Vorgang wurde selbst bei intensiver Bestrahlung der gelben Krystalle mit ultraviolettem Licht niemals beobachtet. Hierzu bedarf es anscheinend immer wieder der Umfällung. Ohne Lösungsmittel hält sich auch die orangerote Form monatelang unverändert.

Analyse der gelben Form[1]):

0,1323 g Subst.: 0,3760 g CO_2, 0,0532 g H_2O. — 0,1404 g Subst.: 5,0 ccm N (30°, 767 mm).

$C_{22}H_{15}O_3N$	Ber. C 77,42	H 4,43	N 4,10
	Gef. „ 77,51	„ 4,5	„ 4,05

Analyse der orangeroten Form:

0,1570 g Subst.: 0,4460 g CO_2, 0,0634 g H_2O.

$C_{22}H_{15}O_3N$	Ber. C 77,42	H 4,43
	Gef. „ 77,48	„ 4,52

Das 2-Benzyl-3-phenyl-6-nitro-benzopyryleniumperchlorat, welches sich nach mehrstündigem Stehen einer benzolischen Lösung obiger Anhydrobase mit überschüssiger 70proz. Perchlorsäure in blaßgelben Blättchen gebildet hatte, erwies sich als so unbeständig, daß es schon beim Waschen mit absolutem Äther sofort die Anhydrobase zurückgab.

---

[1]) Die Analyse wurde der Dissertation von Birgit Stallmann, Bonn 1929, entnommen.

3-Phenyl-6-nitro-cumarin (XIII)

In Vorversuchen wurde festgestellt, daß die Oxydation des 2-Benzal-3-phenyl-6-nitro-benzopyrans stets zum entsprechenden Cumarin führt, gleichgültig, ob man den Versuch in der Hitze oder in der Kälte, mit oder ohne Perchlorsäure vornimmt. Am besten arbeitet man wie folgt: 2 g des gelben Kondensationsproduktes Schmp. 196° werden mit 20 ccm Eisessig und 5 ccm Perhydrol 20—30 Minuten am Rückfluß erhitzt, bis alles in Lösung gegangen und die Flüssigkeit stark verblaßt ist. Hierbei beginnt das Oxydationsprodukt schon auszufallen. Aus Eisessig umkrystallisiert, erhält man farblose Nädelchen oder Blättchen, die bei 252—253° schmelzen. Ausbeute 1,1 g. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit blaß grünlichgelber Farbe.

0,2119 g Subst.: 0,5219 g CO_2, 0,0721 g H_2O. — 0,1910 g Subst.: 8,45 ccm N (17°, 756 mm).

$C_{15}H_9O_4N$	Ber. C 67,42	H 3,37	N 5,24
	Gef. „ 67,17	„ 3,8	„ 5,18

Die Mutterlauge wurde ausgeäthert und die nach dem Verdunsten des Äthers abgeschiedenen Krystalle durch Mischschmelzpunkt als Benzoesäure identifiziert.

Synthese des 3-Phenyl-6-nitro-cumarins[1])

3 g p-Nitrosalicylaldehyd werden mit 2,7 g Phenylessigsäure und 25 Tropfen Piperidin auf dem Wasserbad kurze Zeit erwärmt und dann in ein auf 150° vorgewärmtes Ölbad eingebracht. Nachdem die Temperatur 1—1 1/2 Stunden auf 170 bis 180° gehalten wurde, erstarrt die Masse beim Erkalten zu einem festen braunschwarzen Krystallkuchen. Mit warmem Eisessig digeriert, erhält man hieraus kleine Nädelchen, die nach Umlösen aus Eisessig den Schmelzp. 252—253° zeigen. Ein Gemisch mit dem Oxydationsprodukt des 2-Benzal-3-phenyl-6-nitro-benzopyrans zeigt keine Schmelzpunktserniedrigung.

0,1556 g Subst.: 7 ccm N (16°, 756 mm).

$C_{15}H_9O_4N$ Ber. N 5,24 Gef. N 5,25

---

[1]) Vgl. W. Borsche, Ber. 42, 3598 (1909).

2-Benzal-3-phenyl-8-nitro-benzopyran

Arbeitet man unter gleichen Bedingungen wie bei der Kondensation von p-Nitrosalicylaldehyd mit Dibenzylketon, so erhält man bei Verwendung des o-Nitrosalicylaldehyds prächtig kirschrote Nadeln vom Schmp. 145,5°. Konz. Schwefelsäure nimmt sie mit gelber Farbe auf.

0,1757 g Subst.: 0,4967 g CO_2, 0,0662 g H_2O. — 6,170 mg Subst.: 0,229 ccm N (19°, 753 mm).

$C_{22}H_{15}O_3N$	Ber. C 77,42	H 4,43	N 4,10
	Gef. „ 77,10	„ 4,22	„ 4,30

Die Bildung eines Perchlorats aus der Anhydrobase konnte bisher nicht beobachtet werden.

3-Phenyl-8-nitro-cumarin (XIV)

Man oxydiert unter denselben Bedingungen, wie bei der Oxydation des 2-Benzal-3-phenyl-6-nitro-benzopyrans angegeben, und erhält farblose Nädelchen, die bei 238,5—240° schmelzen. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlichgelb.

0,1763 g Subst.: 0,4349 g CO_2, 0,0591 g H_2O. — 3,6165 mg Subst.: 0,1715 ccm N (20°, 759 mm).

$C_{15}H_9O_4N$	Ber. C 67,42	H 3,37	N 5,24
	Gef. „ 67,28	„ 3,75	„ 5,51

2,3-Diphenyl-benzopyryleniumperchlorat[1]) (I)

5 g Desoxybenzoin und 3,1 g Salicylaldehyd werden in 25 ccm Alkohol gelöst und mit trocknem HCl-Gas gesättigt (kühlen!). Die rote Lösung läßt auf Zusatz von 70 prozent. Überchlorsäure sofort das Salz als gelbes, krystallines Pulver fallen. Es ist analysenrein und schmilzt unter Zersetzung bei 245°, wenn man die Temperatur auf diesem Punkt hält; erhitzt man weiter, so kann der Zersetzungspunkt bis zu 10° höher gefunden werden. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist gelb mit grüner Fluorescenz. Ausbeute 7—8 g.

0,1185 g Subst.: 0,2862 g CO_2, 0,0426 g H_2O. — 0,1393 g Subst.: 0,0520 g AgCl.

$C_{21}H_{15}O_5Cl$	Ber. C 65,80	H 3,92	Cl 9,27
	Gef. „ 65,89	„ 4,02	„ 9,23

[1]) Abgeänderte Vorschrift von H. Decker und Th. Fellenberg, A. 364, 34 (1908).

Benzoesäureester des o-Oxy-desoxybenzoins (II)

6 g feingepulvertes 2,3-Diphenyl-benzopyryleniumperchlorat werden in 40 ccm Eisessig aufgeschlämmt und mit 2 ccm Perhydrol versetzt. Bei einer Temperatur von 30—40° tritt nach einiger Zeit Lösung und Entfärbung ein und fast farblose Krystalle beginnen auszufallen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol (Tierkohle) ist der Schmelzpunkt konstant 106—107°. Farblose, lange, glänzende Nadeln, deren Menge 1,6 g beträgt. Aus der Oxydationslösung fällt mit Wasser ein Öl, welches in warmem Alkohol aufgenommen wird und nach einigem Stehen noch Krystalle ausscheidet, so daß die Gesamtausbeute auf 2 g steigt. Konz. Schwefelsäure löst die gepulverten Nädelchen mit gelber Farbe ohne Fluorescenz. Ein Tropfen NaOH ruft in einer kalten, alkoholischen Lösung sofort intensive orangegelbe Färbung hervor. Unlöslich in kalter, wäßriger Natronlauge.

3,094 mg Subst.: 9,011 mg CO_2, 1,421 mg H_2O. — 0,1297 g Subst.: 0,3777 g CO_2, 0,0602 g H_2O.

0,1920 g Subst.: in 12,88 g Benzol 0,250° Depression.
0,1572 g „ : „ 12,88 g „ 0,195° „ .
0,2570 g „ : „ 21,28 g Nitrobenzol 0,28° Depression.
0,3950 g „ : „ 21,28 g „ 0,40° „ .

$C_{21}H_{16}O_3$	Ber.	C 79,72	H 5,10	M 316
	Gef.	„ 79,43	„ 5,14	„ 306, 302
		„ 79,42	„ 5,19	„ 321, 325

Kocht man eine alkoholische Lösung des Esters mit salzsaurem Hydroxylamin und 50 prozent. Kalilauge, so erhält man unter Abspaltung von Benzoesäure ein Oxim (III), welches identisch ist mit dem aus (XI) gewonnenen (Mischprobe).

Verseifung des Benzoesäureesters des o-Oxy-desoxybenzoins (Schmp. 106—107°) mit methylalkoholischer Kalilauge unter gleichzeitigem Ringschluß zum 2-Phenyl-cumaron (IV).

1 g des Oxydationsproduktes vom Schmp. 107° wird mit 20 ccm methylalkoholischer Kalilauge (1 : 4) etwa eine Stunde rückfließend erhitzt. Man säuert die orangegelbe Lösung mit konz. Salzsäure an und verdünnt mit Wasser. Das 2-Phenyl-cumaron wird sofort krystallin erhalten und zeigt nach einmaligem Umlösen aus verdünntem Alkohol den Schmp. 121°.

Ausbeute 0,55 g. Im Gemisch mit dem synthetischen Produkt trat keine Schmelzpunkterniedrigung auf.

2,3-Diphenyl-6-nitro-benzopyryleniumperchlorat (V)

5 g Desoxybenzoin und 3,8 g p-Nitrosalicylaldehyd werden in 50 ccm warmem Alkohol gelöst; dann wird bis zur Sättigung trockner Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei sich die Lösung stark erwärmt und allmählich dunkelrot färbt. Auf Zusatz von 70 prozent. Perchlorsäure fällt beim Reiben mit einem Glasstab das Salz fast rein als gelbes, krystallines Pulver. Es wird auf einer großen Nutsche scharf abgesaugt und ungewaschen an der Luft getrocknet. Aus Eisessig, dem man einen Tropfen Perchlorsäure zugesetzt hat, krystallisiert es in gelben, glänzenden Blättchen, die bei 245° unter Verpuffen schmelzen. Zur weiteren Verarbeitung ist das Umkrystallisieren unnötig. Ausbeute 8 g. Konz. Schwefelsäure nimmt die Substanz gelb auf; selbst nach Wochen zeigt sich keine Fluorescenz.

0,1229 g Subst.: 0,2658 g CO_2, 0,0374 g H_2O. — 0,1172 g Subst.: 0,0390 g AgCl.

$C_{21}H_{14}O_7NCl$	Ber. C 58,95	H 3,28	Cl 8,29
	Gef. „ 58,98	„ 3,41	„ 8,23

2,3-Diphenyl-6-nitro-benzopyranol
(Entsprechend Formel Va oder Vb: C_2H_5 = H)

Das vorher beschriebene Perchlorat ist ziemlich empfindlich gegen Hydrolyse; versetzt man eine Aufschlämmung in Eisessig mit einigen Tropfen Wasser, so geht es sofort in Lösung, und man erhält nach 2—3 Minuten einen gelblichen Niederschlag, der chlorfrei ist. Es liegt hier die Pseudobase des Benzopyryleniumsalzes vor. Um sie sofort rein und krystallin zu erhalten, verfährt man am besten wie folgt: Ganz reines Perchlorat wird mit wenig Eisessig zum Sieden erhitzt und tropfenweise Wasser zugesetzt. Wenn alles Salz hydrolysiert und in Lösung gegangen ist, fügt man noch bis zur Trübung Wasser hinzu und läßt erkalten. Die Pseudobase fällt rein aus in hellgelben Kryställchen vom Schmp. 162°. Ihre warme Eisessiglösung gibt mit Perchlorsäure sofort das Salz vom Schmp. 245° zurück. Sie lösen sich leicht in verdünntem Ammoniak, Natriumcarbonat und Natronlauge. Aus letzterer erhält man in feinen, orangeroten Nädelchen ein Natriumsalz.

Löst man dieses in Eisessig und verdünnt mit Wasser, so resultiert wieder die Pseudobase vom Schmp. 162°.

0,0940 g Subst.: 0,2505 g CO_2, 0,0388 g H_2O. — 3,212 mg Subst.: 0,1235 ccm N (19°, 749 mm).

$C_{21}H_{15}O_4N$	Ber. C 73,04	H 4,35	N 4,06
	Gef. „ 72,68	„ 4,62	„ 4,39

Die Pseudobase löst sich in wasserfreiem Aceton fast farblos; auf Zusatz eines Tropfens Wasser tritt Gelbfärbung auf.

Äthyläther des 2,3-Diphenyl-6-nitro-benzopyranols (Formel Va oder Vb)

Man löst 2,3-Diphenyl-6-nitro-benzopyryleniumperchlorat in heißem Äthylalkohol. Aus der blaßgelben Lösung fallen fast farblose, flache Prismen vom Schmp. 126,5—127,5°. Sie besitzen kein Chlor mehr und lösen sich mit der Farbe der Pseudobase in konz. Schwefelsäure.

0,0851 g Subst.: 0,2317 g CO_2, 0,0411 g H_2O.

$C_{23}H_{19}O_4N$	Ber. C 74,00	H 5,09
	Gef. „ 74,26	„ 5,40

In derselben Weise erhält man durch Umlösen des Perchlorats aus Methylalkohol den Methyläther als Prismen vom Schmp. 136—137°. Aus einer Eisessiglösung fällt mit Perchlorsäure sofort das Salz vom Schmp. 245°. Auf eine nähere Untersuchung dieser Äther sowie der Pseudobase wurde verzichtet.

Oxydation der Äther

Überläßt man bei Zimmertemperatur eine Aufschlämmung von 0,1 g dieser Äther in Alkohol oder Eisessig nach Zusatz von Perhydrol sich selbst, so tritt bei Verwendung von Eisessig im Laufe von 24 Stunden Oxydation zu (VI) ein, während bei Verwendung von Alkohol selbst nach 48 Stunden das Ausgangsprodukt vollkommen unverändert zurückgewonnen wird.

Benzoesäureester des 6-Oxy-3-nitro-desoxybenzoins (VI)

5 g staubfein zerriebenes 2,3-Diphenyl-6-nitro-benzopyrylenium-perchlorat (Schmp. 245°) werden in 30 ccm Eisessig aufgeschlämmt. Nach Hinzufügen von 1,5 ccm Perhydrol tritt sofort Lösung ein, und nach 2—3 Minuten fällt das Oxy-

dationsprodukt in fast farblosen Krystallen aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man farblose, perlmutterglänzende Blättchen, die bei 111—112° schmelzen. Ihre Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist gelb. Ausbeute 1,7 g.

4,500 mg Subst.: 11,485 mg CO_2, 1,760 mg H_2O. — 3,922 mg Subst.: 0,145 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{21}H_{15}O_5N$	Ber. C 69,80	H 4,16	N 3,88
	Gef. „ 69,61	„ 4,38	„ 4,27

6-Oxy-3-nitro-desoxybenzoin (VII)

1 g Ester vom Schmp. 111—112° wird mit 100 ccm verdünnter Natronlauge (spez. Gew. 1,04) ungefähr 5 Minuten gekocht. Beim Ansäuern der heißen, dunkelbraunen Lösung mit konz. Salzsäure scheidet sich das Spaltprodukt in farblosen, verfilzten Nädelchen aus, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert bei 182—183° schmelzen. Sie lösen sich spielend mit orangeroter Farbe in verdünntem Ammoniak, Natronlauge und Natriumcarbonat, woraus sie mit Säuren unverändert wieder abgeschieden werden können.

5,070 mg Subst.: 12,235 mg CO_2, 1,97 mg H_2O. — 4,734 mg Subst.: 0,2293 ccm N (20°, 763 mm).

$C_{14}H_{11}O_4N$	Ber. C 65,37	H 4,28	N 5,45
	Gef. „ 65,82	„ 4,35	„ 5,67

Das Filtrat wird mehrmals mit Äther ausgezogen, der beim Verdunsten lange Nadeln vom Schmp. 119—120° hinterläßt. Ihr Mischschmelzpunkt mit Benzoesäure zeigt keine Depression.

Wasserabspaltung aus 6-Oxy-3-nitro-desoxybenzoin Ringschluß zum 2-Phenyl-5-nitro-cumaron (VIII)

0,5 g des 6-Oxy-3-nitro-desoxybenzoins wird in 50 ccm über Natriumdraht getrocknetem Benzol am Rückfluß mit aufgesetztem P_2O_5-Rohr und eingeschliffenem Kolben gelöst. Unter Umschütteln versetzt man mit 5 Spachtelspitzen P_2O_5 und erhitzt 10 Minuten auf dem Wasserbad. Dann fügt man nochmals etwas P_2O_5 hinzu, kocht und wiederholt diese Operation noch zweimal. Nach insgesamt einstündigem Kochen gießt man den gutgekühlten Kolbeninhalt auf Eis und überschichtet mit 300 ccm Äther. Ist das Eis geschmolzen, so macht man schwach

alkalisch und trennt die wäßrige Schicht von der Äther–Benzollösung. Diese wird mit Wasser durchgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdampfen des Äthers in offener Schale zum Verdunsten gebracht. Es hinterbleibt ein zum Teil öliger Rückstand, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid in Form von blaßgelben Blättchen erhalten wird, die bei 159—160° schmelzen. Sie lösen sich nicht mehr in Natronlauge. In heiße konz. Schwefelsäure gehen sie mit schwach grünlichgelber Farbe und fallen beim Erkalten unverändert wieder aus. Die Lösungen des 6-Oxy-3-nitro-desoxybenzoins sowie seines Benzoesäureesters in konz. Schwefelsäure scheiden nach längerem Stehen ebenfalls Krystalle des 2-Phenyl-5-nitro-cumarons aus.

4,981 mg Subst.: 12,840 mg CO_2, 1,69 mg H_2O. — 3,325 mg Subst.: 0,1704 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{14}H_9O_3N$	Ber. C 70,30	H 3,77	N 5,86
	Gef. „ 70,30	„ 3,80	„ 5,89

Die Wasserentziehung gelingt ebenfalls leicht durch Erwärmen mit Eisessig und wenig konz. Schwefelsäure.

Benzoylierung des 6-Oxy-3-nitro-desoxybenzoins (VI)

Eine Lösung von 0,2 g 6-Oxy-3-nitro-desoxybenzoin in 3 ccm 10 prozent. wäßriger Natronlauge wird mit 0,3 ccm Benzoylchlorid geschüttelt, worauf sie sich sofort entfärbt. Nachdem man 10 ccm Wasser zugesetzt hat, verfestigt sich das Reaktionsprodukt. Beim Verreiben der Masse mit Äther scheidet sich ein farbloses Pulver ab, das nach Umlösen aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 111—112° erhalten wird.

Ihre Identität mit dem Oxydationsprodukt des 2,3-Diphenyl-6-nitro-benzopyryleniumperchlorats ergab sich durch die Mischprobe.

Arbeitet man in Pyridin, so erhält man ein Dibenzoylderivat des 6-Oxy-3-nitro-desoxybenzoins vom Schmp. 157—158°, welches durch kurzes Kochen in Eisessig mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure ebenfalls leicht in das 2-Phenyl-5-nitro-cumaron überführbar ist.

3,630 mg Subst.: 9,630 mg CO_2, 1,39 mg H_2O.

$C_{26}H_{19}O_6N$	Ber. C 72,24	H 4,12
	Gef. „ 72,35	„ 4,28

Essigsäureester des 2-Oxy-1-naphthyl-acetons (XVI)

Die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung[1]) des bereits mitgeteilten[2]) Oxydationsproduktes (Schmp. 114°) von 2,3-Dimethyl-naphthopyryleniumperchlorat ergab folgende Werte:

0,2026 g Subst.: 0,5524 g CO_2, 0,1058 g H_2O. — 0,02623 g Subst.: 0,2685 g Campher, 16° Depression.

$C_{15}H_{14}O_3$	Ber. C 74,35	H 5,83	M 242,1
	Gef. „ 74,36	„ 5,84	„ 244,2

Die Farberscheinungen in konz. Schwefelsäure entsprechen denjenigen des 2-Methyl-naphthocumarons.

2-Methyl-naphthocumaron (XVIII)

Man kocht den voranstehend beschriebenen Ester mit 10prozent. Natronlauge etwa 5 Minuten, worauf er unter Rotfärbung in Lösung geht. Beim Ansäuern mit konz. Salzsäure fällt ein rotbraunes Öl, das beim Abkühlen sofort erstarrt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man farblose Blättchen vom Schmp. 57—58°, die sich nicht mehr in Natronlauge lösen. Konz. Schwefelsäure nimmt sie gelb mit grüner Fluorescenz auf, die nach einigen Tagen verschwindet und einer blauen Farbe Platz macht.

4,891 mg Subst.: 15,360 mg CO_2, 2,43 mg H_2O.

$C_{13}H_{10}O$	Ber. C 85,71	H 5,50
	Gef. „ 85,65	„ 5,56

Oxim des 2-Oxy-1-naphthyl-acetons[3]) (XVII)

Zur Lösung von 1 g des Esters (Schmp. 114°) in 8 ccm Alkohol gibt man erkaltete Lösungen von 0,5 g Hydroxylaminchlorhydrat in 1,5 ccm Wasser und 1 g Kali in 1 ccm Wasser. Das Reaktionsgemisch wird 10 Minuten unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt und nach starker Verdünnung mit

---

[1]) Beide wurden von C. Berres ausgeführt.

[2]) W. Dilthery, C. Berres, E. Hölterhoff und H. Wübken, dies. Journ. **114**, 192 (1926).

[3]) Nach Versuchen von C. Berres.

Wasser vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das Oxim fällt in kleinen Nadeln aus, die nach Umlösen aus Ligroin bei 186° schmelzen. In alkalischer Lösung zeigt das Produkt blaue Fluorescenz. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit der Farbe des 2-Methyl-naphthocumarons.

3,919 mg Subst.: 0,2195 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{13}H_{13}O_2N$ Ber. N 6,17 Gef. N 6,47.

Auch dieses Oxim konnte mit 70prozent. Schwefelsäure zum 2-Methyl-naphthocumaron vom Schmp. 58° unter Ringschluß verseift werden, womit seine Konstitution sichergestellt ist (XVIII).

Essigester des 2-Oxy-1-naphthyl-ω-acetophenons (XX)

Analyse des bereits erwähnten[1]) Oxydationsproduktes vom Schmp. 142,5° (in der ersten Mitteilung[1]) mit 144° angegeben) von 2-Methyl-3-phenyl-naphthopyryleniumperchlorat:

5,00 mg Subst.: 14,47 mg CO_2, 2,42 mg H_2O.

$C_{20}H_{16}O_3$ Ber. C 78,91 H 5,3
Gef. „ 78,93 „ 5,42

2-Phenyl-naphthocumaron (XXI)

Man führt die Verseifung des Esters (Schmp. 142,5°) mit methylalkoholischem Kali (1 : 4) durch. 2-Phenyl-naphthocumaron, welches am besten aus Methylalkohol umkrystallisiert wird, schmilzt bei 143—144°. Es löst sich in konz. Schwefelsäure orangegelb mit grünblauer Fluorescenz, die beim Stehen unter Verschwinden der Fluorescenz in blau übergeht. In Natronlauge ist es unlöslich.

3,77 mg Subst.: 12,225 mg CO_2, 1,67 mg H_2O.

$C_{18}H_{12}O$ Ber. C 88,49 H 4,84
Gef. „ 88,44 „ 4,96

Die abgespaltene Essigsäure konnte in der bis zur Trockne eingedampften alkalischen Mutterlauge durch die Kakodylreaktion nachgewiesen werden.

---

[1]) W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken, dies. Journ. [2] **114**, 196 (1926).

Phenylessigester des 2-Oxy-1-naphthyl-ω-acetophenons (XXIII)

Die Oxydation des 2-Benzal-3-phenyl-naphthopyrans[1]), welche analog den vorher beschriebenen verläuft, führt zu einem mikrokrystallinen, farblosen, seidenglänzenden Niederschlag, welcher bei 126—127° schmilzt. Seine Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarben mit grünblauer Fluorescenz, die im Laufe eines Tages verschwindet und in eine tiefblaue Farbe übergeht.

4,993 mg Subst.: 15,020 mg CO_2, 2,36 mg H_2O.

$C_{28}H_{20}O_3$	Ber. C 82,07	H 5,18
	Gef. „ 82,05	„ 5,29

Aus voranstehendem Ester wurde durch Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge (1 : 4) unter Abspaltung von Phenylessigsäuremethylester (Geruch) und gleichzeitiger Ringschließung 2-Phenyl-naphthocumaron vom Schmp. 143—144° gebildet. Im Gemisch mit dem durch Verseifung von (XX) erhaltenen Produkt trat keine Depression auf.

Oxydation des 2,4,6-Triphenylpyryleniumperchlorats (XXIV), O-Benzoat des Dibenzoylmethans (XXV)

Eine Suspension von 5 g Triphenylpyryleniumperchlorat[2]) in 30 ccm Eisessig wird nach Hinzufügen von 10 ccm Perhydrol bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach 5—6 Tagen ist das Salz ganz in Lösung gegangen und die blaugrüne Fluorescenz verschwunden. Eine geringe Menge eines schmutzigweißen Pulvers hat sich abgeschieden, welches aus Nitrobenzol in kleinen Nadeln fällt, deren Menge jedoch nicht zu einem Schmelzpunkt ausreichte. Mit konz. Schwefelsäure geben sie eine kirschrote Halochromie.

---

[1]) W. Dilthey u. H. Wübken, Ber. 61, 963 (1928). Nach Untersuchungen von L. Neuhaus, a. a. O., erhält man denselben Körper, wenn man 2 g Dibenzylketon und 1,64 g Oxynaphthaldehyd mit 1 g Piperidin kondensiert. Es entsteht ein sehr dunkles Produkt, das beim Erwärmen mit Eisessig und Abkühlen gleich einen Krystallniederschlag des oben beschriebenen Körpers gibt.

[2]) W. Dilthey, dies. Journ. 94, 53 (1916).

Aus der Essigsäurelösung scheiden sich auf Zusatz von Wasser Krystalle ab, die stark mit Öl verunreinigt sind. Letzteres kann mit kaltem Alkohol entfernt werden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man schwefelgelbe Blättchen vom Schmp. 108—109°. Sie sind unlöslich in Natronlauge. Konz. Schwefelsäure nimmt sie mit strohgelber Farbe auf.

4,420 mg Subst.: 13,000 mg CO_2, 1,95 mg H_2O.

$C_{22}H_{16}O_3$	Ber. C 80,45	H 4,92
	Gef. „ 80,21	„ 4,94

Nach Kochen mit Eisessig–Schwefelsäure trat mit Eisenchlorid violette Enolreaktion auf.

Eine Mischung des Abbauproduktes mit einem nach Claisen[1]) synthetisierten O-Benzoat des Dibenzoylmethans schmolz bei 108—109°.

---

[1]) L. Claisen u. E. Haase, Ber. 36, 3679 (1903).

Mitteilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen

Über Campherchinon-diäthylacetal und seine Umwandlung in 2-Oxy-3-oxocamphan („2-Oxy-epicampher")[1])

2. Mitteilung über die Umwandlungen des Campherchinons[2])

Von **Maria Bredt-Savelsberg** und **Elisabeth Bund**

Mit einer Figur

(Eingegangen am 11. Mai 1931)

Vor einigen Jahren ist von Maria Bredt-Savelsberg und Karl Rumscheidt[3]) im Anschluß an die nähere Untersuchung des Campher-diäthylacetals auch die Acetalisierung des Campherchinons (I) versucht worden, und zwar mit dem Erfolg, daß eine der beiden Carbonylgruppen in die Diäthoxygruppe verwandelt, also ein Mono-acetal gebildet worden ist. Wir haben die Konstitutionsaufklärung dieses Campherchinondiäthylacetals zunächst deshalb unternommen, um die Kenntnisse über die Umwandlungen des Campherchinons zu erweitern, dann aber auch in der Absicht, den damals noch fehlenden Oxy-epicampher, das 2-Oxy-3-oxocamphan, zu gewinnen.

Ein Monoacetal aus Campherchinon kann nämlich ein Derivat des gewöhnlichen Camphers, des 2-Oxocamphans (IX), oder des Epicamphers, des 3-Oxocamphans (X), sein, je nachdem ob die Carbonylgruppe in 3- oder in 2-Stellung sich in

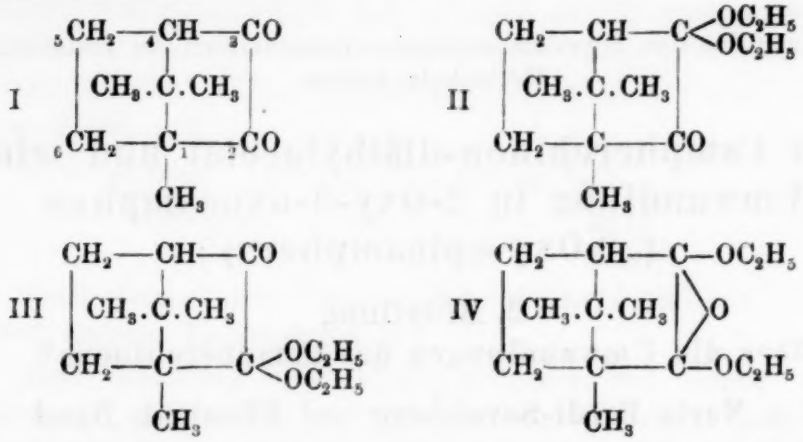
---

[1]) Die Arbeit ist ausgeführt worden mit Mitteln, welche die Gesellschaft der Freunde der Techn. Hochschule Aachen in großzügiger Weise zur Verfügung gestellt hat. Für dieses Entgegenkommen sei ihr auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

[2]) 1. Mitteilung M. Bredt-Savelsberg und Luise Knieke, Ber. 60, 1801 (1927).

[3]) Dies. Journ. 115, 235 (1927).

die Diäthoxygruppe verwandelt (II und III). Außerdem ist noch eine symmetrische Form IV denkbar, die ein Di-halbacetal darstellt:



Diese Form IV scheidet nach der Molekularrefraktion und den übrigen Eigenschaften des Campherchinon-diäthylacetals aus. Von den Formeln II und III hat zunächst II die größere Wahrscheinlichkeit für sich. Überblickt man nämlich die verschiedenen Reaktionen der Carbonylgruppen des Campherchinons, so zeigt sich, daß die CO-Gruppe in 3-Stellung die reaktionsfähigere ist: Hydroxylamin, Hydrazin, Semicarbazid, Phenylhydrazin greifen das Molekül zunächst in Stellung 3 an. Weitere Einwirkung der Reagenzien unter schärferen Bedingungen führt nur im Falle des Hydroxylamins zur Bildung von Dioximen.[1]) Bei der Umsetzung mit Magnesiumjodmethyl reagieren sofort beide Carbonylgruppen[2]); ein Mono-additionsprodukt ist in zahlreichen Versuchen nicht gefaßt worden. Aber schon beim Magnesiumjodäthyl[3]) erhält man je nach der Arbeitsweise verschiedene Gemische von Mono- und Diäthylderivat, und mit Magnesiumbrombenzol gelingt es, nur eine Carbonylgruppe (wahrscheinlich in 3-Stellung) umzuwandeln.[4]) Mit Blausäure erhält man ausschließlich das Nitril der 3-Oxy-

---

[1]) Forster, Soc. 85, 902 (1904); Chem. Zentralbl. 1904, II, 596.

[2]) Forster, Chem. Zentralbl. 1905, I, 255, 1323; Diss. Peter Schmitz, Aachen 1925.

[3]) Diss. Peter Schmitz, Aachen 1925; Palmén, Komppa-Festschrift, Helsinki 1927; Chem. Zentralbl. 1929, I, 1446.

[4]) Schwan, Diss. Aachen 1926; Rupe, Verhandl. d. Naturf. Ges. in Basel 38, 164 (1927).

camphocarbonsäure-3; also erfolgt die Anlagerung in der 3-Stellung.[1]) Wenn auch aus diesen Umsetzungsregelmäßigkeiten des Campherchinons auf sein Verhalten bei der Acetalisierung kein bindender Schluß gezogen werden kann, so wird doch durch sie der Angriff des Acetalisierungsreagenses in 3-Stellung sehr wahrscheinlich gemacht.

Was die Bildung und die Eigenschaften des Campherchinon-diäthylacetals angeht, so ist hervorzuheben, daß es nur bei peinlichem Wasserausschluß gelingt, mit Hilfe von ortho-Ameisensäure-äthylester und etwas Schwefelsäure als Katalysator[2]) nach mehrwöchigem Stehen im Tageslicht das Acetal in guter Ausbeute zu erhalten. Variationen der Darstellungsbedingungen in verschiedener Richtung[3]) haben keine Verbesserung der Ausbeute bewirkt.

Campherchinon-diäthylacetal ist weit beständiger als das schon durch Wasser zerlegbare Campheracetal. Man kann es z. B. mit Wasserdämpfen unzersetzt übertreiben und muß es mit Säuren behandeln, um Campherchinon aus ihm zurückzugewinnen.

Die im Campherchinon-diäthylacetal noch vorhandene freie Ketongruppe ist sehr reaktionsträge. Sie setzt sich mit den üblichen Ketonreagenzien, Hydroxylamin und Semicarbazid, nicht um; ein Umstand, der die Reinigung des Acetals vom nichtumgesetzten Campherchinon erleichtert. Den Nachweis der Carbonylgruppe haben wir durch die Umsetzung mit Grignardreagens und durch die Reduktion zum sekundären Alkohol geführt.

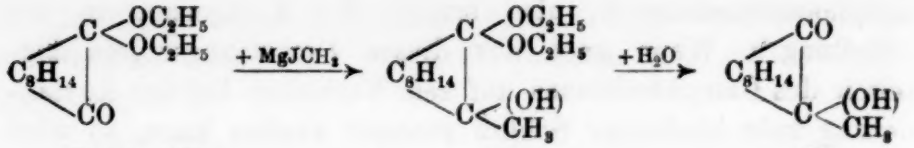
Die Reaktion des Campherchinon-diäthylacetals mit Magnesiumjodmethyl führt zunächst zu dem Acetal eines Ketoalkohols mit tertiärer Hydroxylgruppe, zu einem Homo-oxycampher-diäthylacetal (V), das sich mit der Zeit freiwillig zersetzt und in einen Homo-oxycampher (VI) umgewandelt wird, der je nachdem, ob Campherchinon-diäthylacetal Forme III oder Formel III besitzt, Homo-oxy-epicampher (VIa) oder Homo-oxycampher (VIb) darstellt.

---

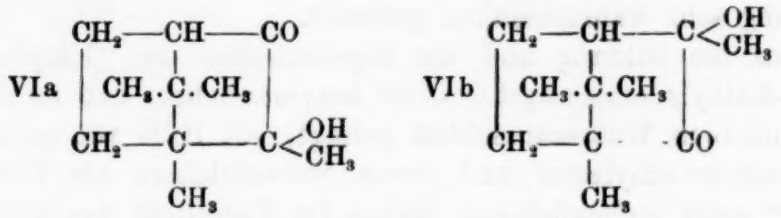
[1]) Vgl. die gleichzeitig erscheinende Arbeit von Julius Bredt und Max Fischer.

[2]) Claisen, Ber. 40, 3903 (1907).

[3]) Vgl. Versuchsteil.



II oder III V VI



VIa VIb

Zwischen den beiden Formeln VIa und VIb für den erhaltenen Homo-oxycampher kann natürlich erst entschieden werden, wenn die Konstitution des Ausgangsmaterials, des Campherchinon-diäthylacetals, als II oder III klargestellt ist.

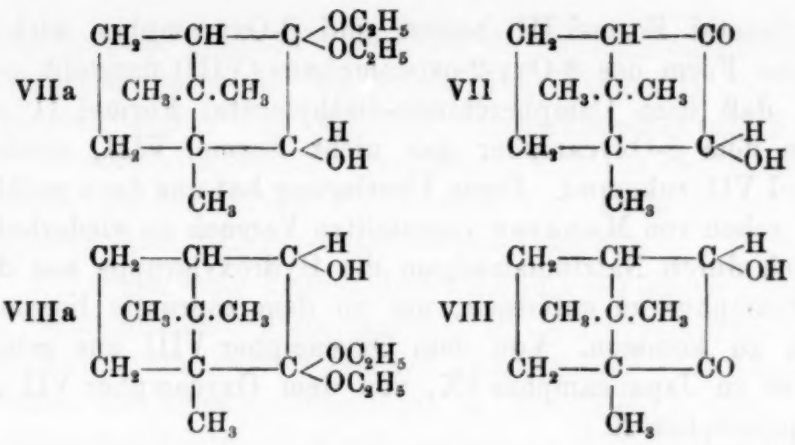
Um den Aufbau des Campherchinon-diäthylacetals im Sinne der Formeln II oder III aufzuklären, haben wir zunächst versucht, das Acetal vorsichtig abzuoxydieren, um aus dem vielleicht faßbaren sauren Ester der Camphersäure Rückschlüsse auf die Stellung der Acetalgruppe ziehen zu können. Es müßte ja aus einem Acetal der Formel II *sek.-tert.* Campheräthylestersäure[1]), aus einem Acetal der Formel III *tert.-sek.* Campheräthylestersäure entstehen. Die große Beständigkeit des Campherchinondiäthylacetals gegen Kaliumpermanganat hat aber diesen Versuch zu seiner Konstitutionsbestimmung vereitelt.

Schließlich hat uns aber die zunächst zum Nachweis der Carbonylgruppe ausgeführte Reduktion des Campherchinondiäthylacetals seine Konstitutionsaufklärung ermöglicht.

Der bei der Reduktion entstehende sekundäre Alkohol stellt nämlich das Acetal eines Oxycamphers dar (VII a oder VIII a). Entfernt man aus dem Reduktionsprodukt die Acetalgruppe, so erhält man aus einem Campherchinon-diäthylacetal der Formel II den Oxycampher VII, das 2-Oxy-3-oxocamphan, aus einem Acetal der Formel III den Oxycampher VIII, das 3-Oxy-2-oxocamphan:

---

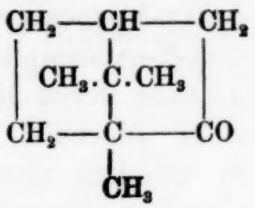
[1]) Über diese Bezeichnung vgl. Bredt, dies. Journ. [2] **84**, 788 (1911); Ber. **45**, 1420 (1912).

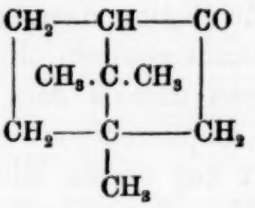


Zu Beginn unserer Versuche ist 2-Oxy-3-oxocamphan (VII) unbekannt gewesen; die Formel des 3-Oxy-2-oxocamphans (VIII) hat man damals dem zuerst von Manasse durch Reduktion von Campherchinon erhaltenen Produkt zuerteilt, das von Bredt und seinen Mitarbeitern als ein Gemisch zweier Ketoalkohole erkannt und daher als (α- und β)-Oxycampher bezeichnet worden ist.[1]) Da die Trennung des Gemisches in die beiden Komponenten α-Oxycampher und β-Oxycampher gelungen ist und diese beiden Verbindungen als isomere 3-Oxy-2-oxocamphane VIII[2]) (isomer im Sinne von Borneol und Isoborneol) aufgefaßt worden sind, hätte ihre Entstehung bei der Spaltung des reduzierten Campherchinon-diäthylacetals zugunsten von Formel III für das Acetal entschieden, während das Auftreten eines neuen Oxycamphers VII für das Vorliegen einer Verbindung II sprechen sollte. Die Darstellung eines Oxycamphers der Formel VII, eventuell auch in Borneol und Isoborneolform, ist ein von uns schon länger verfolgtes Ziel, da wir aus dem Vergleich der Oxycampher VII und VIII in ihren chemischen und physiologischen Eigenschaften interessante Einblicke in die Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften beim Camphersystem erwarteten. Die Zersetzung des Reduktionsproduktes aus Campherchinon-diäthylacetal hat uns nun in vorzüglicher Ausbeute β-Oxycampher, und zwar vollständig frei von α-Oxycampher ergeben. Diesen Befund kann man nur so deuten, daß entweder das Campherchinon-

[1]) Dies. Journ. [2] **112**, 273 (1926).
[2]) Dies. Journ. [2] **121**, 153 (1929).

diäthylacetal Formel III besitzt und β-Oxycampher wirklich die eine Form des 3-Oxy-2-oxocamphans (VIII) darstellt, oder aber, daß dem Campherchinon-diäthylacetal Formel II und mithin dem β-Oxycampher gar nicht Formel VIII, sondern Formel VII zukommt. Diese Überlegung hat uns dazu geführt, einen schon von Manasse angestellten Versuch zu wiederholen, nämlich durch Natriumamalgam die Hydroxylgruppe aus dem β-Oxycampher zu entfernen, um zu dem zugrunde liegenden Keton zu kommen. Von dem Oxycampher VIII aus gelangt man so zu Japancampher IX, von dem Oxycampher VII aus zu Epicampher X.

IX 

X 

Manasse hat das Keton aus β-Oxycampher als teilweise racemisierten Japancampher aufgefaßt. Wie wir aber haben zeigen können [1]), erhält man aus β-Oxycampher den Epicampher X, während reiner α-Oxycampher zu Japancampher IX führt, wie Asahina und Ishidate festgestellt haben.[2])

Hieraus folgt, daß dem α-Oxycampher Formel VIII und dem β-Oxycampher Formel VII zukommt. Der von uns gesuchte Oxyepicampher VII ist also längst bekannt gewesen; es ist der β-Oxycampher, der bei der Reduktion des Campherchinons[3]) entsteht und durch seinen charakteristischen bimolekularen Methyläther leicht identifiziert werden kann.[4])

Da wir also, wie oben erwähnt, aus dem Reduktionsprodukt des Campherchinon-diäthylacetals in der Hauptsache

---

[1]) Ber. 62, 2214 (1929).

[2]) Ber. 61, 533 (1928).

[3]) Über die Deutung des Reaktionsmechanismus dieser Reduktion vgl. Ber. 62, 2214 (1929)

[4]) Nachdem der β-Oxycampher als 2-Oxy-3-oxocamphan erkannt worden ist, hat Herr Dr. Reinartz im Aachener Laboratorium es unternommen, die physiologische Wirkung der reinen Substanzen: α-Oxycampher und β-Oxycampher eingehend zu prüfen. Über die Versuche soll bald an anderer Stelle berichtet werden.

β-Oxycampher erhalten haben, ist damit die Konstitution des Campherchinonacetals im Sinne von Formel II festgelegt. Weiterhin ergibt sich für das Grignardprodukt als Formel: 2-Oxy-2-methyl-3,3-diäthoxycamphan, und für das Spaltungsprodukt dieses Acetals die Formel VIa eines Homo-β-oxycamphers oder 2-Oxy-2-methyl-3-oxocamphans.

Zu einem sehr kleinen Teil wird nun bei dieser Reduktion des Campherchinon-diäthylacetals zu β-Oxycampher-diäthylacetal noch ein zweiter Körper gebildet, der erst beim Aufarbeiten der Acetalspaltprodukte in Erscheinung tritt. Diese Spaltung des Acetals geht mit verdünnter Mineralsäure langsam vor sich: mit Schwefelsäure (1:1) ist sie in wenigen Minuten beendet und liefert eine weiße Krystallmasse. Aus ihr kann man den reinen β-Oxycampher mit methylalkoholischer Salzsäure als schwerlöslichen dimolekularen Methyläther oder mit Semicarbazid als Semicarbazon abscheiden. Nach Entfernung allen β-Oxycamphers bleibt dann eine geringe Menge Substanz, die sich mit Dinitrobenzoylchlorid umsetzt, also alkoholische Funktion besitzt. Durch fraktioniertes Umkrystallisieren aus Pentan und Ligroin haben wir zwei Dinitrobenzoate vom Schmp. 103° und vom Schmp. 152° erhalten.

Da der Schmelzpunkt von β-Oxycampher-dinitrobenzoat bei 151—152° liegt, da ferner sowohl β-Oxycampher-dinitrobenzoat als auch das eine „Nebenprodukt-dinitrobenzoat" Naphthylamin-Additionsverbindungen[1]) vom Schmp. 154 bis 154,5° geben, haben wir zuerst vermutet, daß beide identisch seien und noch nicht aller β-Oxycampher aus dem „Nebenprodukt" entfernt worden sei. Die Analyse der beiden „Nebenprodukt-dinitrobenzoate" vom Schmp. 103° sowie vom Schmp. 153° hat auf die Formel $C_{17}H_{20}O_6N_2$ stimmende Zahlen ergeben, während β-Oxycampher-dinitrobenzoat die Formel $C_{17}H_{18}O_7N_2$ besitzt. Es kann sich demnach bei den beiden „Nebenprodukt-dinitrobenzoaten" nur um Oxocamphan-derivate handeln. Wahrscheinlich liegen Epiborneoldinitrobenzoate vor. Die Einzelheiten der Untersuchung gehen aus der Beschreibung der Versuche hervor.

---

[1]) Chem. Zentralbl. 1926, II, 2988.

Zusammenfassung

Das nach der Claisenschen Methode aus Campherchinon gebildete Mono-Acetal ist 2-Oxo-3,3-diäthoxycamphan und kann durch Reduktion und nachfolgende Spaltung mit Mineralsäuren in den Manasseschen β-Oxycampher übergeführt werden, dem nicht die Konstitution eines 2-Oxo-3-oxycamphans, sondern die eines 3-Oxo-2-oxycamphans zukommt.

Beschreibung der Versuche

Campherchinon-diäthylacetal (II)

Das als Ausgangsmaterial benötigte Campherchinon (I) wird nach Bredt und Mitarbeitern[1]) aus Japancampher über Isonitrosocampher gewonnen. Das sorgfältig gereinigte Campherchinon wird von den letzten Spuren Wasser befreit, indem man es in ätherischer Lösung über Natriumsulfat stehen läßt, vom Sulfat abfiltriert und den Äther abdampft. 30 g Campherchinon werden in 100 ccm absolutem Äthylalkohol gelöst, mit 35 g frisch destilliertem ortho-Ameisensäure-äthylester versetzt und vier Tropfen reine konz. Schwefelsäure zugegeben. Das Gemisch wird durch ein Chlorcalciumrohr vor Feuchtigkeit geschützt 2 Monate im Tageslicht stehen gelassen. Nach dieser Zeit ist die Lösung fast farblos geworden. Sie wird mit Natrium-alkoholat alkalisch gemacht, und der Alkohol sowie der gebildete Ameisensäure-äthylester werden abdestilliert. Den Rückstand nimmt man in Äther auf, wäscht die ätherische Lösung mit Natriumcarbonatlösung, trocknet sie über Natriumsulfat und verdampft den Äther. Die Vakuumdestillation des Verdampfungsrückstandes ergibt etwa 25 g eines schwach gelb gefärbten Produktes vom $Sdp._{11,5}$ 122—126°. Aus der alkalischen wäßrigen Lösung kann nach dem Ansäuern Camphersäure gewonnen werden, Schmp. 185°.

Die Reinigung dieses noch etwas Campherchinon enthaltenden Campherchinon-diäthylacetals nimmt man am besten mit Hydroxylamin vor; z. B. in folgender Weise:

15 g Campherchinon-diäthylacetal werden mit einer alkoholischen Lösung von Hydroxylamin (hergestellt aus 6,5 g

[1]) Dies. Journ. **95**, 65 (1917); **121**, 162 (1929).

Hydroxylaminchlorhydrat, einem Überschuß an Alkalicarbonat, wenig Wasser und viel Äthanol und vom Kochsalz abfiltriert) versetzt und 2 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird die alkalische Lösung ausgeäthert. Der Ätherrückstand ist reines Campherchinon-diäthylacetal $Sdp._{12}$ 126—128°.

Aus der wäßrigen Lösung läßt sich nach Ansäuern ein Gemisch von Campherchinon-monoxim und -dioxim gewinnen, aus dem mit Formaldehyd–Salzsäure in der üblichen Weise Campherchinon wiedergewonnen werden kann.[1])

Campherchinon–diäthylacetal hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{24}O_3$.

0,3439, 0,3328 g Subst.: 0,8815, 0,8562 g CO_2, 0,3059, 0,2925 g H_2O.

$C_{14}H_{24}O_3$ (240,19)	Ber. C 69,95	H 10,07
	Gef. „ 69,91, 70,17	„ 9,95, 9,84

$d_4^{10,8} = 1{,}0095$; $n_D^{12,25} = 1{,}46498$; MR_D gef. 65,76

$d_4^{16,1} = 1{,}0063$; $n_D^{16,1} = 1{,}46372$; MR_D „ 65,83

MR_D ber.	$C_{14}H_{24}O''O_2^{\cdot}$	65,75
	$C_{14}H_{24}O_3^{\cdot}$	65,18

Formel IV scheidet demnach aus.

$\alpha_D^{24} = +2{,}93°$ im 1 dcm-Rohr bei c = 4,8 in absolutem Äthanol; daraus $[\alpha]_D^{24} = +61{,}04°$. α_D^{24} der unverdünnten Substanz $= +65{,}67°$ im 1 dcm-Rohr.

Die gegebene Vorschrift zur Darstellung des Campherchinon-diäthylacetals ist das Ergebnis zahlreicher Einzelversuche. In einem solchen Versuche ist an Hand der optischen Drehung der Reaktionsverlauf verfolgt worden; da nämlich Campherchinon aus Japancampher links dreht: $[\alpha]_D = -50{,}6°$ (0,9493 g in 15 ccm Methanol)[2]), das Diäthylacetal des Campherchinons dagegen rechts dreht, muß sich das Fortschreiten der Acetalisierung an der Drehung der Reaktionslösung zeigen. Bei Verwendung von 8,3 g ($^1/_{20}$ Mol.) Campherchinon, 7,4 g ($^1/_{20}$ Mol.) ortho-Ameisensäureester, die mit absolutem Äthanol auf 250 ccm aufgefüllt und mit zwei Tropfen konz. Schwefelsäure als Katalysator versetzt worden sind, hat sich aus den

[1]) Vgl. z. B. Chem. Zentralbl. 1920, III, 480.

[2]) Armstrong u. Robertson, Soc. 87, 1294 (1905).

täglichen Ablesungen (Fig. 1) ergeben, aus der zu entnehmen ist, daß die Reaktion bei den angewandten Bedingungen am 43. Tag die beste Ausbeute an Acetal gibt, während bei längerem Stehen die Drehwerte wieder zurückgehen, wahrscheinlich infolge weiterer Veränderung des Acetals.

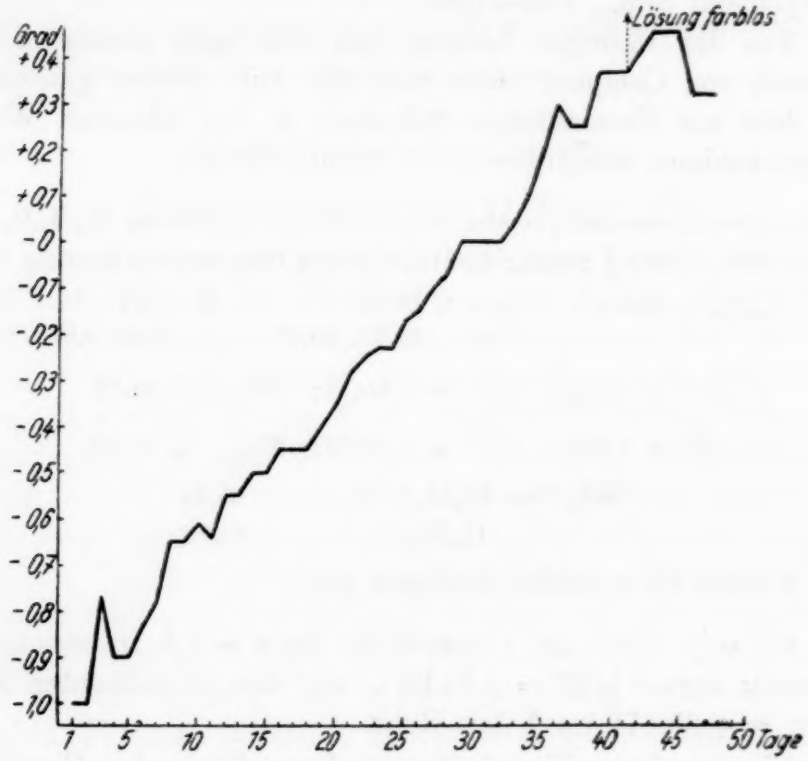


Fig. 1

Weitere Versuche haben darauf hingezielt, die Dauer der Reaktion abzukürzen; statt Zimmertemperatur ist erhöhte Temperatur, statt Tageslicht Quarzlampenlicht verwendet worden. ortho-Ameisensäure-äthylester ist durch Ortho-Kieselsäureester[1]), konz. Schwefelsäure durch p-Toluolsulfosäure[2]) ersetzt worden; aber alle diese Abänderungen des Darstellungsverfahrens haben nicht zu besseren Ausbeuten geführt als die oben angegebene Arbeitsweise.

Campherchinon-diäthylacetal ist ein farbloses Öl von sehr schwachem angenehmen Geruch; es läßt sich unzersetzt mit

[1]) Helferich u. Hausen, Ber. 57, 795 (1924).
[2]) Chem. Zentralbl. 1930, II, 552.

Wasserdämpfen destillieren und wird von verdünntem Kaliumpermanganat auch in der Wärme nur wenig angegriffen. Das Oxydationsprodukt ist cis-Camphersäure Schmp. 185°, die beim Behandeln mit Acetylchlorid das charakteristische Anhydrid vom Schmp. 221—222° gibt.

Mit verdünnten Säuren gibt Campherchinon-diäthylacetal langsam das Campherchinon zurück. Verwendet man Schwefelsäure höherer Konzentration (z. B. ein Teil konz. Säure + ein Teil Wasser), so scheidet sich das Campherchinon sofort in gelben Krystallen ab.

Gegen Hydroxylamin und Semicarbazid verhält sich Campherchinon-diäthylacetal unter den gewöhnlichen Bedingungen indifferent. Es kann jedoch mit Magnesium-jodmethyl umgesetzt werden zu

Homo-β-oxycampher-diäthylacetal (V)

10 g reines Campherchinon-diäthylacetal werden in ätherischer Lösung tropfenweise zu Magnesiumjodmethyl gegeben, zu dessen Bereitung 26 g CH_3J in absolutem Äther mit 4 g Magnesiumspänen verwendet worden sind. In der Kälte zeigt das Gemisch keine Veränderung; eine langsame Reaktion tritt erst beim Erwärmen im Wasserbad ein. Man kocht 4 Stunden unter Rückfluß im Wasserbad, läßt über Nacht stehen und bewirkt die Zersetzung der Grignardlösung mit Eisstückchen und Chlorammoniumlösung. Man trennt die ätherische Schicht ab und wäscht sie, da sie meist von Jod etwas gelblich gefärbt ist, mit Thiosulfat, trocknet mit Magnesiumsulfat und verdampft den Äther. Zweimalige Vakuumdestillation ergibt drei Fraktionen:

$Sdp._{11}$ 122—127° enthält noch etwas unangegriffenes Acetal,
127—130°,
130—135° Hauptmenge.

Die Analyse der Hauptfraktion 130—135° hat ergeben:

0,1808, 0,1448 g Subst.: 0,4637, 0,3715 g CO_2; 0,1762, 0,1413 g H_2O.

$C_{15}H_{28}O_3$ (256,22)	Ber. C 70,25	H 11,01
	Gef. „ 69,95, 69,97	„ 10,91, 10,92

In den Kohlenstoffwerten bestehen zwischen der Verbindung $C_{15}H_{28}O_3$ und dem Ausgangsmaterial $C_{14}H_{24}O_3$ Unter-

schiede, die innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Der Wasserstoffwert hingegen zeigt, daß es sich tatsächlich um den tertiären Alkohol V handelt. Auch zeigt sich die Anwesenheit der Hydroxylgruppe beim Verhalten gegen Grignardreagens. Die quantitative Prüfung auf Methanentwicklung ist nach Zerewitinoff-Flaschenträger[1]) vorgenommen worden:

0,01236 g Subst.: 1,13 ccm CH_4 (26°, 754 mm), Lösungsmittel: Amyläther.

$C_{15}H_{28}O_3$ (256,22) Ber. OH 6,64 Gef. OH 6,33

Homo-β-oxycampher (VIa)

Im Verlaufe einiger Monate sind zuerst die Hauptfraktion, dann auch die beiden andern Fraktionen unter Bildung langer weißer Nadeln erstarrt. Aus Pentan umkrystallisiert zeigen sie Schmp. 199°.

4,515, 4,849 mg Subst.: 12,020, 12,870 mg CO_2, 4,00, 4,26 mg H_2O.

$C_{11}H_{18}O_2$ (182,14)	Ber. C 72,57	H 9,96
	Gef. „ 72,66, 72,47	„ 9,92, 9,84

Mol.-Gew.-Bestimmung in Acetonlösung mit Hilfe des Siedepunktsapparates von Sucharda-Bobransky[2])

16,676 mg gaben $\Delta_1 = 0{,}045°$ in 3,977 g Aceton.
26,719 „ „ $\Delta_2 = 0{,}070°$ „ 3,977 „ „

Mol.Gew. Ber. 182,14 Gef. 160, 165

Die Substanz ist also in Aceton monomolekular gelöst.

Reduktion des Campherchinon-diäthylacetals (II) zu β-Oxy-campher-diäthylacetal (VIIa)

20 g reines Campherchinon-diäthylacetal werden in etwa 60 ccm absolutem Äthylalkohol gelöst und unter schwachem Sieden auf dem Wasserbad mit 11,8 g Natrium versetzt. Das lebhaft reagierende Gemisch färbt sich zuerst blutrot, dann braunrot; zuletzt hellt sich die Farbe auf. Man gibt dann

---

[1]) Zs. f. physiol. Chem. **146**, 219 (1925), Berechnung nach der Formel 0,0764 V/S in H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, II. Aufl., S. 550.

[2]) Sucharda-Bobransky, Halbmikromethoden, Samml. Vieweg, Heft 94 (1929).

weitere 4,7 g Natrium und nochmals 60 ccm Äthylalkohol zu. Nach Beendigung der Reaktion wird das schwach gelbe Gemisch, das in der Kälte zu einem Brei erstarrt, mit Eiswasser versetzt und mit Wasserdämpfen behandelt. Es geht ein farbloses Öl über, das dem Destillat nach Sättigen mit Chlorammonium mit Äther entzogen wird. Die ätherische Lösung wird mit Pottasche getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen. Nach einem kleinen Vorlauf erhält man 17,5 g vom $Sdp._{12}$ 126—130°.

Da der Rückstand der Wasserdampfdestillation beim Ansäuern keine Camphersäure bzw. Campher-äthylestersäure liefert, ist das Brückenringsystem gegen diese Behandlung mit Alkali vollkommen beständig. Unter milderen Bedingungen läßt sich die Reduktion des Campherchinon-diäthylacetals nicht durchführen: Aluminiumgrieß bleibt ohne Einwirkung, und Natriumamalgam führt zu einem uneinheitlichen Produkt.

Für die Analyse und die Bestimmung der Konstanten des Oxycampher-diäthylacetals ist ein durch mehrmalige Destillation sorgfältig gereinigtes Produkt verwendet worden.

0,2945, 0,2246, 0,2223 g Subst.: 0,7485, 0,5698, 0,5637 g CO_2, 0,2821, 0,2115, 0,2110 g H_2O.

$C_{14}H_{26}O_3$ (242,21) Ber. C 69,36 H 10,82
Gef. „ 69,32, 69,19, 69,16 „ 10,72, 10,54, 10,62

$d_4^{14,1} = 1{,}0093$; $[\alpha]_D^{14,1} = +20{,}57°$; $[\alpha]_D^{14,1} = +16{,}05°$ (3,8636prozent. Lösung in Äthanol)

$n_D^{14,1} = 1{,}47477$; MR_D gef. 67,54

MR_D ber. $C_{14}H_{26}O_2^{\cdot}O'$: 67,26

Die Permanganatoxydation des β-Oxycampher-diäthylacetals führt zu Camphersäure. 2 g β-Oxycampher-diäthylacetal vom $Sdp._{14}$ 130—133° sind mit 2 g $KMnO_4$ (theoretisch 1,76 g) in 2prozent. wäßriger Lösung 2 Stunden lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt worden. Beim Stehenlassen über Nacht verändert sich das Gemisch sehr wenig; daher wird es im Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt. Nach 2 Stunden ist die Farbe des Permanganates verschwunden. Nach einer Wasserdampfdestillation des Reaktionsgemisches filtriert man vom Braunstein ab und dampft die Lösung auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen ein. Beim darauffolgenden An-

säuern mit verdünnter Schwefelsäure fallen weiße Krystalle aus, die in Äther aufgenommen werden. Nach Trocknen und Verdunsten des Äthers bleibt Camphersäure zurück, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser Schmp. 185° zeigt. Erhalten 1,4 g Camphersäure (theoretisch 1,65 g). Außerdem entsteht Essigsäure aus den Äthoxylresten. Aus dem Wasserdampfdestillat sind wenige Tropfen eines farblosen Öles herausgearbeitet worden, die wahrscheinlich unverändertes Ausgangsmaterial darstellen. Ein Semicarbazon, das den Schluß auf ein Oxydationsprodukt von Ketoncharakter zulassen würde, ist nicht aus ihm erhalten worden. Die Camphersäure ist zu ihrer genauen Charakterisierung mit Acetylchlorid in das Anhydrid vom Schmp. 222° übergeführt worden.

Versuche, durch Darstellung eines Phenylurethans oder eines Dinitrobenzoates die Hydroxylgruppe im Reduktionsprodukt nachzuweisen, führten nicht zum Ziel.

Aufspaltung des β-Oxycampher-diäthylacetals zu β-Oxycampher (VII)

Bewirkt man die Spaltung des β-Oxycampher-diäthylacetals mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte, so führt erst tagelanges Schütteln zum Ziel. Sehr schnell kann man dagegen das β-Oxycampher-diäthylacetal mit mäßig konz. Schwefelsäure spalten, also in β-Oxycampher verwandeln; z. B. in folgender Weise:

2 g des Acetals werden mit einer Mischung von 5 ccm Schwefelsäure und 5 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 10 Minuten digeriert. Es scheidet sich sofort ein weißes krystallines Produkt ab, das nach dem Verdünnen mit Wasser ausgeäthert wird und nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers als teigige Masse zurückbleibt. Übergießt man diese mit 10prozent. methylalkoholischer Salzsäure, so erhält man schon nach 24 Stunden reichliche Krystallabscheidung vom dimolekularen Äther des β-Oxycamphers. Nach achttägigem Stehen filtriert man ab, krystallisiert um und erhält über 1 g β-Oxycampher-methyläther (theoretisch 1,5 g) vom Schmelzpunkt 149—150°. Mischschmelzpunkt mit einem direkt aus β-Oxycampher hergestellten Präparat 149—150°. $[\alpha]_D^{22} = 178{,}34$ bei c = 1,682 in absolutem Äthanol.

Wenn es nur auf die Gewinnung von β-Oxycampher-methyläther ankommt, kann man auch so verfahren, daß man die Spaltung des Diäthylacetals und die Verwandlung in den dimolekularen Äther in einer Operation mit methyalkoholischer Salzsäure vornimmt. So sind aus 11 g β-Oxycampher-diäthylacetal nach 10 Tagen 8 g dimolekularen Äthers und beim Einengen der Lösung noch etwa 0,1 g zu gewinnen (theoretisch 8,3 g).

Bei zahlreichen Spaltungsversuchen mit nicht so sorgfältig gereinigtem Acetal hat sich gezeigt, daß in geringer Menge noch ein anderes Produkt gebildet wird, das keinen dimolekularen Methyläther und auch kein Semicarbazon gibt, also weder β- noch α-Oxycampher sein kann. α-Oxycampher ist, so sorgfältig auf ihn gefahndet worden ist, nie aus dem Acetal erhalten worden. Dieses in geringer Menge aus der vom dimolekularen Äther abfiltrierten methylalkoholischen Mutterlauge zu gewinnende Produkt ist stets halogenhaltig. Mehr als für eine Schmelzpunktsbestimmung und die nachstehenden Analysen ist nicht erhalten worden. Schmp. 255—257°.

3,528, 3,585 mg Subst.: 7,85, 8,00 mg CO_2, 3,20, 3,26 mg H_2O. — 2,486, 3,219 mg Subst.: 1,60, 2,04 mg AgCl.

$C_{23}H_{45}O_4Cl_2$	Ber. C 60,49	H 9,94	Cl 15,54
	Gef. „ 60,86, 60,68	„ 10,15, 10,17	„ 15,92, 15,68

Da sich aus diesen Zahlen keine einfachen Beziehungen zum β-Oxycampher-diäthylacetal bzw. zum Campherchinon-diäthylacetal erkennen lassen, ist die Behandlung mit methylalkoholischer Salzsäure ausgeschaltet worden, um ein halogenfreies Nebenprodukt zu erhalten. Spaltet man z. B. 9 g β-Oxycampher-diäthylacetal mit 50 ccm Schwefelsäure (1 : 1), so gelingt es, aus der halbfesten Masse einen Teil der Krystalle abzutrennen und aus Pentan umzukrystallisieren; erhalten 1 g β-Oxycampher Schmp. 210—211°. Das noch verbleibende halbfeste Gemisch wird mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat behandelt: 2 Tage in der Kälte stehen lassen und 1 Stunde unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Abstumpfen der Essigsäure mit Natrium-bicarbonat werden die nicht umgesetzten Anteile mit Wasserdampf abgeblasen, während β-Oxycampher-semicarbazon im Destillierkolben zurückbleibt. Aus Methanol

umkrystallisiert zeigt es Schmp. 215°. Erhalten 5 g Semicarbazon = 3,73 g Oxycampher. Gesamtausbeute an β-Oxycampher 4,73 g gegenüber 6,3 theoretisch. Zieht man die beim Umkrystallisieren und den anderen Operationen unvermeidlichen Verluste in Betracht, so erkennt man, daß der Gehalt des β-Oxycampher-acetals an „Nebenprodukt" gering ist. Es hat daher der Aufarbeitung einer größeren Menge rohen β-Oxycampher-acetals bedurft, um so viel „Nebenprodukt" zu erhalten, daß eine nähere Untersuchung unternommen werden konnte.

1,2 g „Nebenprodukt" sind mit 1,8 g Dinitrobenzoylchlorid und 1 g Pyridin in Toluollösung 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht worden. Nach dem Erkalten wird die Lösung durch Waschen mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure von Pyridinhydrochlorid und Pyridin befreit. Es folgt dann Waschen der Toluollösung mit Natronlauge bis diese farblos bleibt, und Trocknen der mit Äther versetzten Toluollösung. Nach dem Trocknen und Abdunsten des Lösungsmittels bleibt ein zäher Rückstand, der beim Anrühren mit Pentan erstarrt. Durch Auskochen mit Pentan und Umkrystallisieren aus Ligroin lassen sich zwei verschiedene Dinitrobenzoate vom Schmp. 103° und 152° herausarbeiten, von denen das erste schwer, das andere leichter löslich ist in Pentan.

Dinitrobenzoat, Schmp. 103°

4,534, 4,644 mg Subst.: 9,690, 9,925 mg CO_2, 2,49, 2,53 mg H_2O.

$C_{17}H_{20}O_6N_2$ (348,18)	Ber. C 58,58	H 5,70	
	Gef. „ 58,30, 58,30	„ 6,15, 6,13	

Dinitrobenzoat, Schmp. 152°

4,779, 4,550 mg Subst.: 10,265, 9,805 mg CO_2, 2,38, 2,36 mg H_2O. — 5,600 mg Subst.: 0,400 ccm N (20°, 736 mm).

$C_{17}H_{20}O_6N_2$ (348,18)	Ber. C 58,58	H 5,70	N 8,05
	Gef. „ 58,58, 58,78	„ 5,57, 5,80	„ 8,06

Es handelt sich also um Oxycamphan-dinitrobenzoate. Da wegen ihrer geringen Menge eine weitere Untersuchung nicht möglich gewesen ist, sind eine Reihe von Dinitrobenzoaten hergestellt worden, um eine Identifizierung zu erleichtern. Bei der Darstellung ist die gleiche Arbeitsweise wie für die „Nebenprodukt-dinitrobenzoate" eingehalten worden.

α-Oxycampher-dinitrobenzoat aus aktivem α-Oxycampher, Schmp. 129°

3,588 mg Subst.: 0,245 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{17}H_{18}O_7N_2$ (362,16) Ber. N 7,74 Gef. N 7,78

α-Naphthylamin-additionsverbindung des α-Oxycampher-dinitrobenzoates, Schmp. 184°

2,519 mg Subst.: 0,188 ccm N (20°, 739 mm).

$C_{27}H_{27}O_7N_3$ (505,25) Ber. N 8,32 Gef. N 8,46

β-Oxycampher-dinitrobenzoat aus aktivem β-Oxycampher, Schmp. 151—152°

4,908, 4,940 mg Subst.: 10,165, 10,200 g CO_2, 2,18, 2,22 mg H_2O. — 3,203, 3,251 mg Subst.: 0,227, 0,232 ccm N (18,5°, 738 mm).

$C_{17}H_{18}O_7N_2$ (362,16)

Ber.	C 56,33	H 4,98	N 7,74
Gef.	„ 56,50, 56,34	„ 4,97, 5,03	„ 8,06, 8,12

α-Naphthylamin-additionsverbindung des β-Oxycampher-dinitrobenzoates, Schmp. 154°

5,814 mg Subst.: 0,428 ccm N (22,5°, 746 mm).

$C_{27}H_{27}O_7N_3$ (505,25) Ber. N 8,32 Gef. N 8,39

Borneol-dinitrobenzoat aus aktivem Borneol, Schmp. 154°

$[\alpha]_D^{22} = 13{,}38°$ (c = 5,006 in Toluol)

0,1460, 0,3307 g Subst.: 0,3143, 0,7091 g CO_2, 0,0759, 0,1765 g H_2O. — 0,3096, 0,1658 g Subst.: 22,21, 11,81 ccm N (22, 20,5°, 744, 741 mm).

$C_{17}H_{20}O_6N_2$ (348,18)

Ber.	C 58,58	H 5,82	N 8,05
Gef.	„ 58,71, 58,48	„ 5,82, 5,97	„ 8,13, 8,08

α-Naphthylamin-additionsverbindung des Borneol-dinitrobenzoates, Schmp. 140,5°

5,089 mg Subst.: 0,385 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{27}H_{29}O_6N_3$ (491,26) Ber. N 8,56 Gef. N 8,68

Isoborneol-dinitrobenzoat aus aktivem Isoborneol, Schmp. 133°

$[\alpha]_D^{22} = +7{,}19°$ (c = 5,003 in Toluol)

6,938 mg Subst.: 0,492 ccm N (22,5°, 747 mm).

$C_{17}H_{20}O_6N_2$ (348,18) Ber. N 8,05 Gef. N 8,05

α-Naphthylamin-additionsverbindung des Isoborneol-dinitrobenzoates, Schmp. 148°

4,555 mg Subst.: 0,335 ccm N (19°, 734 mm).

$C_{27}C_{29}O_6N_3$ (491,26) Ber. N 8,56 Gef. N 8,30

Epiborneol-dinitrobenzoat, Schmp. 103°

$[\alpha]_D^{15} = +28{,}37°$ in Toluol (0,2538 g zu 5 ccm gelöst)

2,856 mg Subst.: 0,202 ccm N (23°, 741 mm).

$C_{17}H_{20}O_6N_2$ (348,18) Ber. N 8,05 Gef. N 7,95

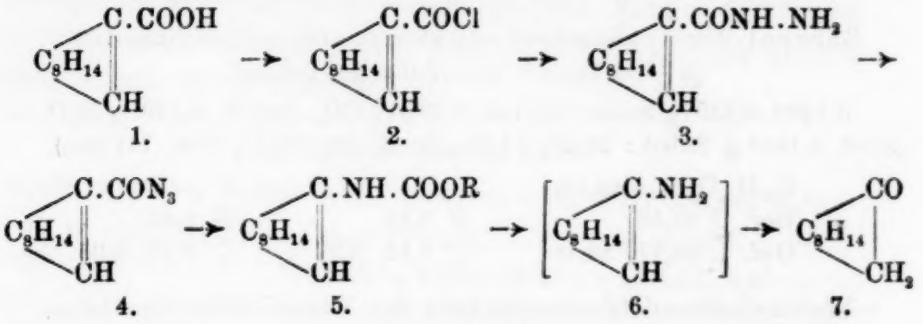
α-Naphthylamin-additionsverbindung des Epiborneol-dinitrobenzoates, Schmp. 164°

3,298 mg Subst.: 0,247 ccm N (19,5°, 741 mm).

$C_{27}H_{29}O_6N_3$ (491,26) Ber. N 8,56 Gef. N 8,52

Über eine verbesserte Darstellung von Epicampher

Das Epiborneol ist aus Epicampher gewonnen worden, dessen Darstellung nach der Azidmethode von Naegeli-Curtius[1]) durchgeführt worden ist. Curtius hat die Umwandlung von Carbonsäuren in die um ein C-Atom ärmeren Amine durch Umlagerung der Carbonsäure-azide in die Urethane bewirkt, eine Methode, die von Bredt[2]) zur Darstellung von Epicampher aus Bornylencarbonsäure angewandt worden ist und die kurz durch folgende Formelbilder wiedergegeben wird:

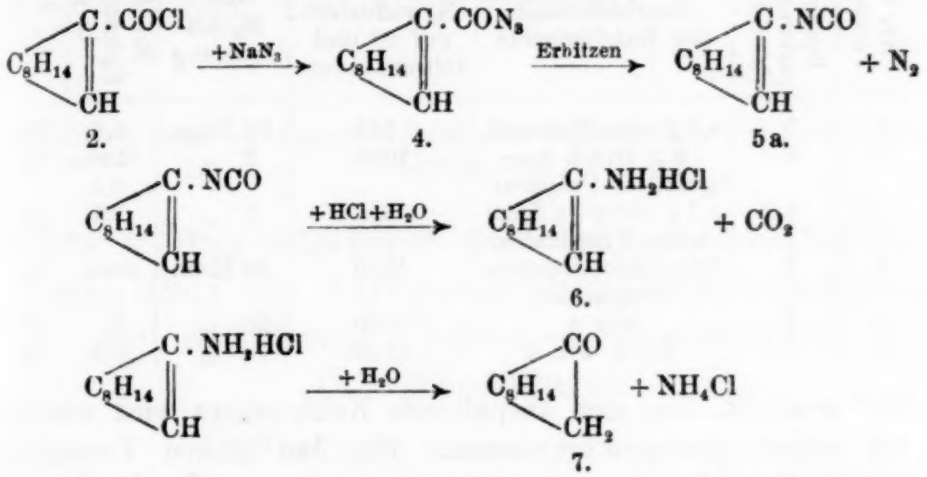


1. 2. 3. 4. 5. 6. 7.

Naegeli hat für eine große Zahl von Säuren diese Methode dadurch vereinfachen können, daß er die Carbonsäurechloride mit Natrium-azid sofort zu Aziden umsetzt und gleichzeitig durch Erwärmen N_2 abspaltet und Umlagerung in Isocyanate bewerkstelligt, deren Verseifung zum Amin er ohne ihre Isolierung mit konz. Salzsäure durchführt. Hierbei gibt beim ersten Teil der Reaktion die gemessene Menge Stickstoff, beim zweiten Teil die gemessene Menge CO_2 einen Anhaltspunkt für die Ausbeute an Isocyanat bzw. an Amin. Über-

[1]) Chem. Zentralbl. **1928**, II, 752; **1929**, I, 1440, 2167; **1929**, II, 2781.
[2]) Dies. Journ. [2] **89**, 209 (1914).

trägt man diese Methode auf die Gewinnung des Epicamphers, so hat man folgende Phasen der Reaktion:



Die Ausführung dieser Umsetzung nimmt man in folgender Weise vor: 5 g Bornylencarbonsäure-chlorid (Sdp.$_{19}$ 120—121°) werden mit 1,8 g Natriumazid in 20 ccm gut getrocknetem Benzol im Paraffinbad bei 90° unter Rückfluß in einer geschlossenen Apparatur erhitzt, die gestattet, die abgespaltene Menge Stickstoff über konz. Kochsalzlösung aufzufangen und zu messen. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis sich die berechnete Menge N_2 abgespalten hat. Dabei zeigt sich, daß die Dauer des Erhitzens von dem Alter des Natriumazids abhängig ist. Frisch aus Wasser mit Aceton umgefälltes Natriumazid ist am wirksamsten.[1]) Nachfolgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung einiger Versuche.

Die Ausbeuten an Epicampher sind am besten in den Versuchen 4 und 5. Um Verluste an Epicampher möglichst einzuschränken, ist das Ausäthern mit dem vom Epicampher abdestillierten Äther vorgenommen worden. Die theoretische Ausbeute ist auf Bornylencarbonsäure-chlorid berechnet worden.

Nach der Abspaltung des Stickstoffs wird das Reaktionsgemisch vom Rückstand abfiltriert, um vielleicht noch unzersetztes Natriumazid zu entfernen. Das Filtrat wird in den gleichen Apparat, in dem die Umsetzung mit Natriumazid vor sich gegangen ist, wieder eingefüllt, mit 20 ccm konz. Salzsäure versetzt und dann im Paraffinbad unter Rückfluß auf

[1]) Vgl. Nägeli, a. a. O.

Nr. des Versuches	Bornylen-carbonsäure-chlorid in g	Menge und Beschaffenheit des Natriumazids	Menge d. abgespaltenen N_2 reduziert auf 0° und 760 mm in ccm	Dauer der N_2-Abspaltung	Erhalten Epicampher in g	% der Theorie
1	5	1,8 g altes Präparat	595	10 Tage	2,8	73,1
2	5	1,8 g frisch umgefälltes Präparat	1030	2 „	etwa 3,5	92
3[1])	6,8	2,4 g eines 14 Tage alten Präparates	850	5 „	3,7	72
4	7	2,5 g eines frischen Präparates	1050	30 Stdn.	etwa 5	93
5	7	wie 4	1000	26 „	5	93
6	6,9	2,5 g wie 4	1100	18 „	3,9	74

90° erwärmt. Die sich abspaltende Kohlensäure wird wiederum aufgefangen und gemessen. Bei den obigen Versuchen hat die CO_2-Abspaltung 3—6 Stunden gedauert. Das Reaktionsgemisch wird nach Alkalisieren mit Natriumcarbonat mit Wasserdämpfen behandelt. Der Epicampher geht in das Destillat über und wird diesem nach Sättigen mit Glaubersalz mit Äther entzogen. Nach dem Abdunsten des Äthers reinigt man den Epicampher über das Semicarbazon vom Schmp. 230—231° unter Zersetzung. Der aus ihm regenerierte Epicampher zeigt Schmp. 181—182° und $[\alpha]_D^{19} = -47°$ (1 g Epicampher in absolutem Äthanol zu 10 ccm gelöst).

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol aus diesem Epicampher gewonnenes Epiborneol zeigt in Übereinstimmung mit den Angaben von Bredt und Perkin[2]) Schmp. 177° und ist inaktiv; es gibt obiges optisch aktives Dinitrobenzoat vom Schmp. 103°, aus dem es durch Verseifen wiedergewonnen werden kann. Das Regenerat ist wiederum in Toluol inaktiv.

Das eine der beiden „Nebenprodukt"-dinitrobenzoate vom Schmp. 103° ist nach diesen Untersuchungen mit dem vorher beschriebenen Epiborneol-dinitrobenzoat vom Schmp. 103° identisch. Über das zweite „Nebenprodukt"-dinitrobenzoat vom Schmp. 152°, in dem man ein Epi-isoborneol-dinitrobenzoat vermuten könnte, möchten wir erst nach Vollendung unserer Versuche über die Epiborneole Näheres aussagen.

[1]) Versuche 3—6 ausgeführt von Herrn Dr.-Ing. Fischer.
[2]) Dies. Journ. [2] 89, 255 (1914).

Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen

Über 3-Oxy-campher und 2-Oxy-epicampher sowie über die 3-Oxy-campher-(3-carbonsäure) und die 2-Oxy-(2-3-oxydo-)camphan-(3-carbonsäure)

4. Mitteilung über Oxy-campher[1])

Von **J. Bredt**

(Mitbearbeitet von **M. Fischer**)

(Eingegangen am 9. Mai 1931)

Durch Behandeln des Campher-chinons mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Aluminium-amalgam entstehen zwei Oxy-campher, die Manasse[2]) durch die Bezeichnungen α- und β-Oxy-campher unterscheidet. Alle Autoren, die sich mit der Untersuchung dieser Oxy-campher früher befaßt hatten[3]), nahmen mit Manasse an, daß die Anlagerung von Wasserstoff ausschließlich in Epi-Stellung erfolgte und daß die so entstandenen Oxy-campher (I und III) stereoisomer wären. Dieser Irrtum wurde hervorgerufen durch die ganz bestimmte Angabe von Manasse[4]), daß bei der Reduktion der beiden Oxy-campher (I und III) mit Natriumamalgam ein und derselbe Campher (II) mit den Eigenschaften des Japancamphers entstände.

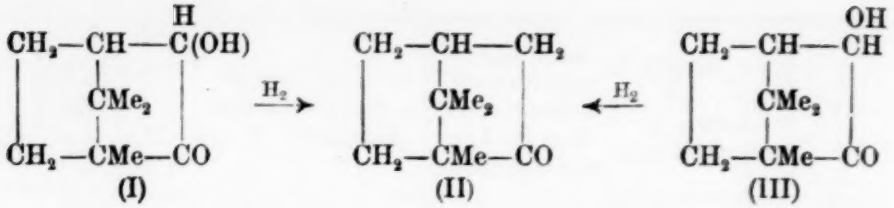
---

[1]) Frühere Abhandlungen: Dies. Journ. [2] 112, 273 (1926); 121, 153 (1929); Ber. 62, 2214 (1929).

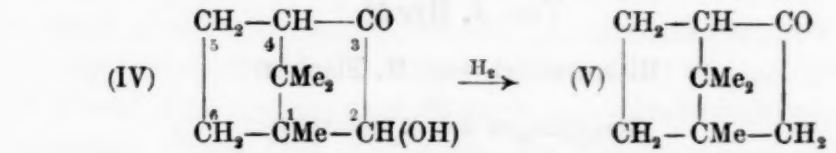
[2]) Ber. 35, 3816 (1902); Remedia Höchst S. 404; Friedländer Bd. IV, S. 1310.

[3]) Bredt u. Ahrens, a. a. O.; Karrer u. Takashima, Helvet. Chim. Act. 8, 243 (1925); Forster u. Shukla, Chem. Soc. 127, 1855 (1925).

[4]) Ber. 35, 3820 (1902).



Nachdem aber durch die Untersuchung von J. Bredt und M. Bredt-Savelsberg[1]) gezeigt worden war, daß die Angabe von Manasse nur für α-Oxy-campher stimmt, bei der Reduktion des β-Oxy-camphers mit Natriumamalgam aber ausschließlich Epi-campher (V) entsteht, war der Beweis geliefert, daß die beiden Oxy-campher nicht stereoisomere, sondern stellungsisomere Verbindungen sind und daß dem β-Oxy-campher die Konstitution des 2-Oxy-epicamphers (ortho-Oxo-borneols) (IV) zukommt.

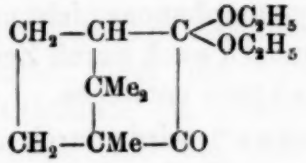


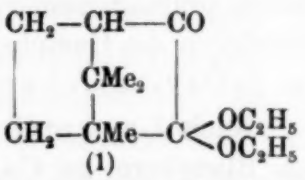
Was den Mechanismus der Reaktion bei der Reduktion des Campher-chinons betrifft[1]), so erfolgt die Anlagerung von je einem Atom Wasserstoff ebenso wie beim Benzil[2]) pinakonartig an beide Chinonsauerstoffe unter Bildung von Bornylendiol, welches sich dann nach zwei entgegensetzten Richtungen in die beiden Oxy-campher umlagert. Diese Erklärung entspricht derjenigen, die, wie nachstehend gezeigt werden soll, auch für die Zersetzung der Oxy-campho-carbonsäure gilt.

Auf das verschiedenartige Verhalten der beiden Oxy-campher bei der Behandlung mit methyl-alkoholischer Salzsäure wurde von Bredt und Ahrens[3]) ein Verfahren zur Trennung dieser Verbindungen gegründet. Eine Erklärung für die Verschiedenheit in ihrem Verhalten wurde auf die damals noch angenommene räumliche Isomerie des α- und β-Oxy-camphers (I und III) zurückgeführt. Für letztere wurden die Bezeichnungen ortho-endo- und ortho-exo-Oxycampher in Vorschlag

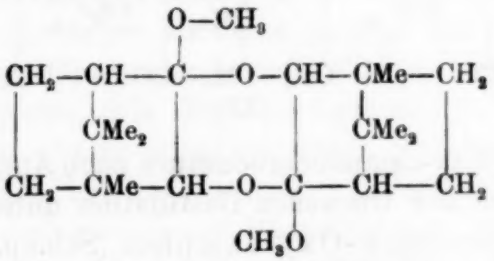
[1]) Ber. 62, 2214 (1929).
[2]) Ann. Chem. 306, 142 (1899).
[3]) Dies. Journ. [2] 112, 278 (1926).

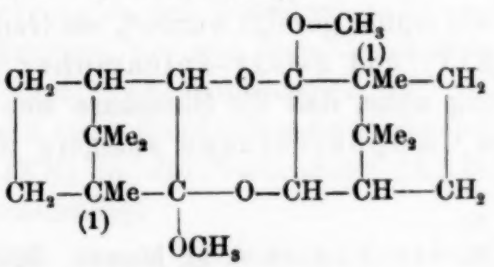
gebracht.[1]) Mit dem Nachweis, daß die Verbindungen nicht die räumlichen Beziehungen des Borneols und Isoborneols haben, sondern daß hier Stellungsisomerie vorliegt, mußten auch die obigen Bezeichnungen „endo- und exo-" für die isomeren Oxy-campher fallen. Die richtige Erklärung für das verschiedenartige Verhalten der beiden Oxycampher bei der Behandlung mit methylalkoholischer Salzsäure ergibt sich aus dem allgemeinen Verhalten des Campherchinons. Wird Campherchinon nach dem Verfahren von M. Bredt-Savelsberg[2]) acetalisiert, so entsteht ein Mono-acetal, und zwar das Acetal (VI), aber kein Acetal (VII). In letzterem Fall (VII) wird die Acetatbildung durch die Nachbarschaft des (1) Methyls verhindert.

(VI) 

(VII) 

In den Molekülen der beiden Oxy-campher (I und IV) sind die zur Acetalbildung erforderlichen Reste CO und OH in entgegengesetzter Anordnung nebeneinander enthalten. Die Acetalisierung erfolgt hier dimolekular nach dem Schema (VIII), aber nicht nach dem Schema (IX);

(VIII) 

(IX) 

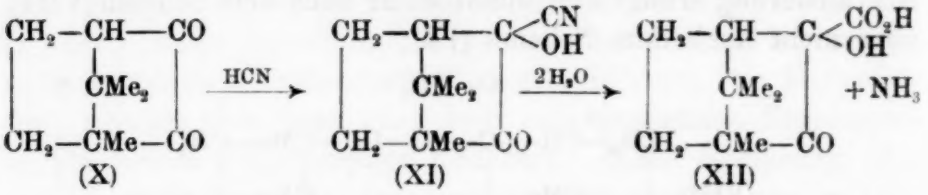
[1]) Dies. Journ. [2] **121**, 159 (1929).

[2]) Dies. Journ. [2] **115**, 2444 (1927); Ber. **62**, 2215 (1929); vgl. auch die gleichzeitig erscheinende Abhandlung von M. Bredt-Savelsberg und E. Bund.

d. h. also: nur der Oxy-campher (IV), welcher bei der Reduktion zum Epi-campher führt, läßt sich acetalisieren, aber nicht der Oxy-campher (I bzw. III), der zum Japancampher reduziert wird. Der Hinderungsgrund der Acetalbildung im Falle (IX) ist ein räumlicher, wird aber nicht, wie früher angenommen wurde[1]), durch den gem-dimethylierten Brückenkohlenstoff, sondern durch die 1-Methylgruppe bedingt, in analoger Weise, wie dies beim monomolekularen Campher-chinon-acetal (VII) der Fall ist.

Die Untersuchung der beiden stellungsisomeren Oxycampher erstreckte sich auch auf das Problem ihrer Umlagerungsfähigkeit ineinander.[2]) Dabei hat sich gezeigt, daß die beiden stellungsisomeren ortho-Oxy-camphanone nicht nur durch Reduktion des Campherchinons, sondern auch durch Zersetzung der 3-Oxy-campher-(3-carbonsäure) entstehen.

Nach Lapworth und Chapman[3]) wird durch Addition von Blausäure an Campherchinon (X) das Cyanhydrin des Campherchinons: 3-Oxy(-3-cyan-)-campher (XI) erhalten; dieser liefert bei der Verseifung die entsprechende Keto-oxycarbonsäure: 3-Oxy-campher-(3-carbonsäure) (XII)



(X) (XI) (XII)

Da die Oxy-camphocarbonsäure nach Angabe der englischen Forscher bei der trockenen Destillation unter CO_2-Abspaltung den Manasseschen α-Oxy-campher, (Schmp. 203—204°) bildet und dieser, wie früher gezeigt wurde[4]), ein Gemenge von 3-Oxycampher (XIV) und 2-Oxy-epicampher (XVI) ist, so lag die Vermutung nahe, daß die Blausäure sich an beide Ketongruppen des Campherchinons anlagere und die Verseifung

---

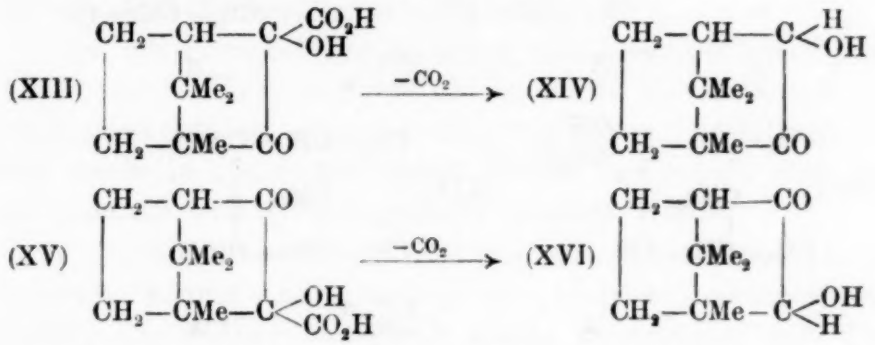
[1]) A. a. O.

[2]) Vgl. K. von Auwers u. H. Mauss, Biochem. Zs. **192**, 200 (1928). Über Benzoyl-methyl-carbinol und Phenyl-acetyl-carbinol.

[3]) Journ. chem. Soc. **79**, 377 (1901).

[4]) J. Bredt, Dies. Journ. (2) **112**, 273 (1926); **121**, 153 (1929). — J. Bredt u. M. Bredt-Salvelsberg, Ber. **62**, 2214 (1929).

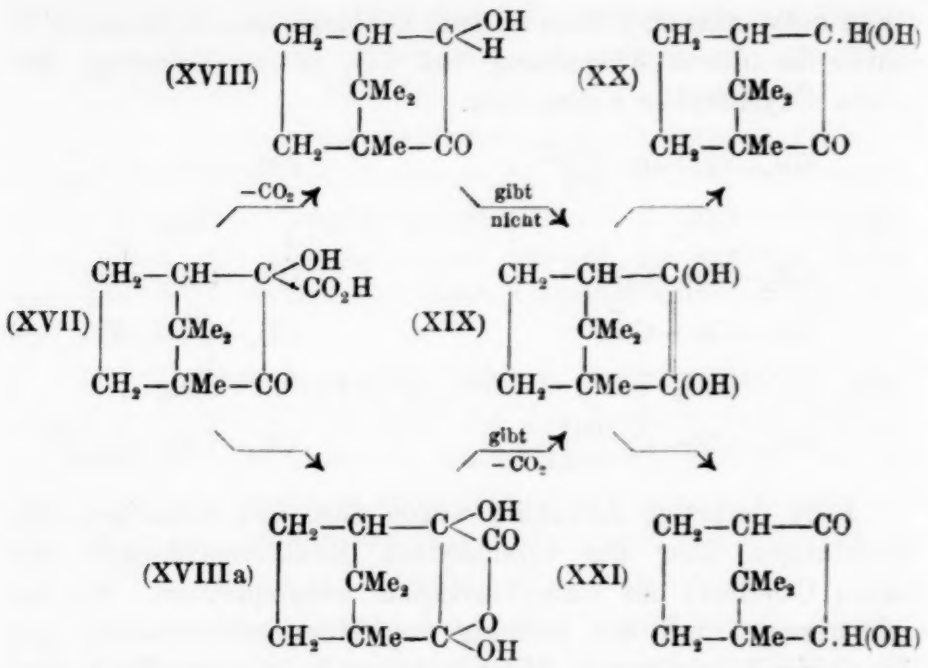
der so entstandenen Nitrile zu zwei Carbonsäuren (XIII und XV) führe, die durch Abspaltung von CO_2 in ein Gemenge der beiden Oxycampher übergingen.



Eine derartige Annahme würde aber den bisherigen Beobachtungen über die verschiedene Reaktionsfähigkeit der beiden CO-Reste im Campherchinon widersprechen. Es hat sich gezeigt, daß die Bildung von Mono-semicarbazon und Mono-oxim[1]) sowie von Mono-hydrazon[2]) in der Epi- aber nicht in der Allo-stellung des Campherchinons erfolgt; auch das Campherchinonacetal ist als Epi-acetal anzusprechen, worauf bereits hingewiesen wurde. Diese Frage, welche von allgemeiner Bedeutung ist, schien wichtig genug, um sie für die Anlagerung von Blausäure an Campherchinon einer eingehenden Prüfung zu unterziehen. Zunächst sei bemerkt, daß die Beobachtung von Lapworth und Chapman betreffs Bildung des Manasseschen α-Oxy-camphers, d. h. des Gemenges von o-Oxy-campher und o-Oxo-borneol (β-Oxy-campher) durch vorliegende Untersuchung vollständig bestätigt wurde. Andererseits hat sich ergeben, daß die Anlagerung von Blausäure im Campherchinon tatsächich nur einseitig an den Ketonrest in Epistellung erfolgt, daß aber beim Erhitzen der aus dem Cyanhydrin durch Verseifen gebildeten Hydroxy-carbonsäure (XVII) nicht nur CO_2-Abspaltung, sondern auch gleichzeitig eine teilweise Umlagerung der Verbindung (XX) in die Verbindung (XXI) erfolgt (vgl. nachstehende Formelreihe).

Die Richtigkeit dieser Schlußfolgerung ergibt sich aus folgendem Experiment: Wird die Acetyl-hydroxy-campho-

[1]) Journ. chem. Soc. **95**, 136 (1917).
[2]) Dies. Journ. [2] **95**, 136 (1917).



carbonsäure (Schmp. 90—91°) über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so spaltet sie ebenso wie die nicht acetylierte Säure CO_2 ab. Dabei bildet sich das Acetat des o-Oxy-camphers. Dieses Acetat wurde bereits früher von Bredt und Ahrens[1]) aus reinem o-Oxy-Campher, welcher damals als o-ex-Oxy-campher bezeichnet wurde, erhalten. Eine Mischprobe beider Verbindungen zeigte keine Depression. Beim Verseifen entstand ausschließlich 3-Oxy-campher (o-Oxy-campher) vom Schmelzpunkt 198—199°. 2-Oxy-epicampher (o-Oxo-borneol) konnte bei der Behandlung mit methylalkoholischer Salzsäure als dimolekulares Acetal nicht nachgewiesen werden (vgl. den experimentellen Teil).

Das verschiedene Verhalten der Oxysäure einerseits und der acetylierten Oxysäure andererseits ist folgendermaßen zu deuten: Wird die Oxy-camphocarbonsäure (XVII) über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so erfolgt nicht nur CO_2-Abspaltung, sondern auch gleichzeitig Enolisierung in die Zwischenform, das Bornylen-diol (XIX), welches sich dann nach der Erlenmeyerschen Regel in zwei Richtungen zu den stabilen Oxycamphern (XX und XXI) umlagert. Die Abspaltung der

[1]) Dies. Journ. [2] **121**, 170 (1928).

Kohlensäure kann entweder direkt erfolgen unter unmittelbarer Bildung von 3-Oxy-campher (XVIII) und darauf folgende Enolisierung zu Bornylendiol (XIX) oder indirekt unter Zwischenbildung eines β-Oxy-lactons (XVIIIa)

Um die Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten (XVIII und XVIIIa) herbeizuführen, wurde das experimentum crucis gemacht und reiner 3-Oxy-campher (XVIII) erhitzt. Dies wurde in drei verschiedenen Weisen ausgeführt, ohne daß das gesuchte Umlagerungsprodukt erhalten wurde.

1. Nach 4—6stündigem Erhitzen mit reinem wasserfreien Pyridin[1]) konnte kein 2-Oxy-epicampher nachgewiesen werden, der 3-Oxy-campher wurde unverändert mit dem Schmp. 198° wiedererhalten.

2. Bei 2stündigem Erhitzen des 3-Oxy-camphers (Schmp. 198°) auf 200—210° bildeten sich Campherchinon und andere Zersetzungsprodukte, aber kein 2-Oxy-epicampher.

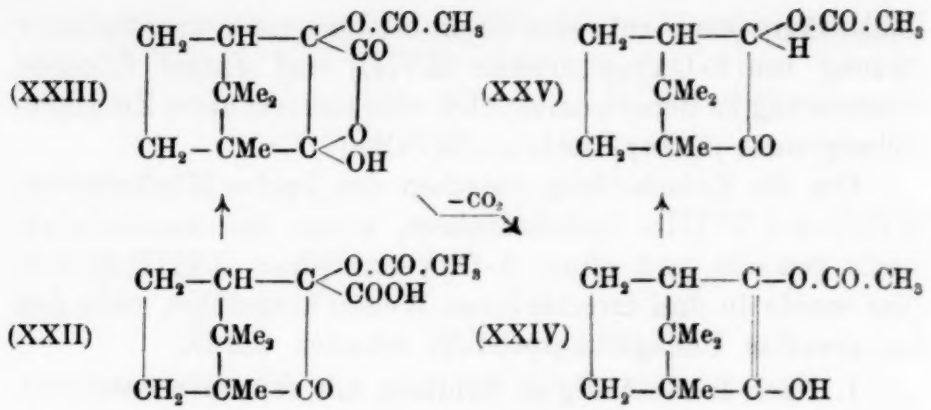
3. Beim Erhitzen mit Chinolin auf 239° trat vollständige Zersetzung ein. Die Reinheit des zur Erhitzung verwandten 3-Oxy-camphers wurde jedesmal durch Kontrollversuch mit methyl-alkoholischer Salzsäure geprüft.

Dieses Ergebnis spricht für die Annahme, daß die Carboxylgruppe bei der Umlagerung eine wesentliche Rolle spielt, indem das hydroxylierte β-Lacton (XVIIIa) als Zwischenprodukt der Zersetzung[2]) auftritt. Das Acetat der Oxycampho-carbonsäure (XXII) kann bei der Kohlensäureabspaltung nur den acetylierten 3-Oxy-campher (XXV) bilden. Dieses leuchtet ohne weiteres ein, wenn man dafür ebenfalls die vorhergehende Betrachtung anstellt. Unter Zwischenbildung des β-Lactons (XXIII) entsteht das acetylierte Enol (XXIV); aus diesem kann aber durch Rückwärtsumlagerung nur das Acetat des 3-Oxy-camphers (XXV), aber nicht das des 2-Oxy-epicamphers hervorgehen.

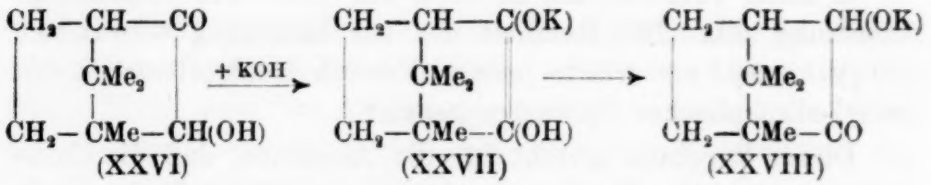
---

[1]) Vgl. Bergmann, Ber. 57, 707 (1924); 60, 479, 1704 (1927).

[2]) J. Bredt hat in der Komppa-Festschrift: Annales acad. scient. fennicä, Ser. A. Tom. XXIX, Nr. 2. 5, diese Frage für β-Ketonsäuren mit tertiär gebundenem Carboxyl bereits eingehend diskutiert, in einer Abhandlung mit dem Titel: Ist die Beständigkeit der Ketopinsäure ein Sonderfall der Bredtschen Regel? und wie verläuft die Ketonspaltung bei β-Ketonsäuren?



Eine der vorhergehend beschriebenen entgegengesetzte Umlagerung findet statt, wenn man 2-Oxy-epicampher (β-Oxycampher von Manasse) (XXVI) mit Kalilauge kocht. Hierbei entsteht der 3-Oxy-campher (XVIII) in Hauptmenge neben etwas Campherchinon und Camphersäure als Nebenprodukten.



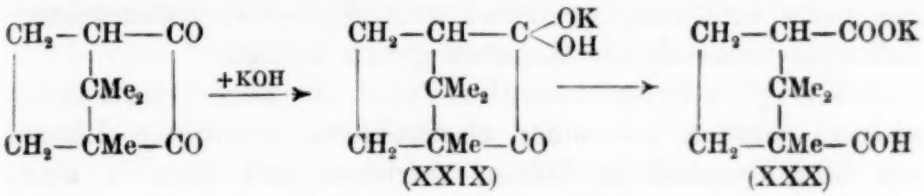
Das Gleichgewicht zwischen den als Zwischenstufe der Reaktion anzunehmenden Alkali-enolverbindungen ist dabei stark nach der Epistellung (XXVII) hin verschoben.

Daß das Hydroxyl in Epistellung stärker sauer ist als das in Allostellung, geht aus folgender Leitfähigkeitsbestimmung hervor:

Messung mit der kombinierten Kalomel-Wasserstoffelektrode nach Dr. Tödt

Substanz	Konzentration in H_2O	Millivolt abgelesen	p_H	p_K	K
α-Oxycampher (2-Oxo-3-oxy-camphan)	0,9920 g in 100 ccm = 0,059 n	483 bei 23°	4,02	6,81085	$1{,}55 \cdot 10^{-7}$
		482 „ 18°	4,01	6,79085	$1{,}62 \cdot 10^{-7}$
β-Oxycampher (2-Oxy-3-oxo-camphan)	1,005 g in 100 ccm = 0,05977 n	511 „ 18°	4,52	7,81648	$1{,}53 \cdot 10^{-8}$
		510 „ 15°	4,51	7,79652	$1{,}60 \cdot 10^{-8}$

Dies erinnert an die Einwirkung von KOH auf Campherchinon. Hierbei bildet sich als Übergangsstufe zur tert-sec-Campheraldehydsäure (XXX) die Alkaliverbindung des Campherchinons[1]) (XXIX) in Epistellung



(XXIX) (XXX)

Experimenteller Teil

I. Umlagerung des 2-Oxy-epicamphers (β-Oxy-camphers) in 3-Oxy-campher (α-Oxy-campher) und über die Gewinnung des letzteren

6 g 2-Oxy-epicampher (β-Oxy-campher) wurden in Wasser gelöst und mit einer konz. Kalilauge, welche aus 12 g reinem Kalihydrat hergestellt war, versetzt. Die alkalische Lösung wurde 14 Stunden im Bombenrohr in der Wasserbadkanone erwärmt und dann der Wasserdampfdestillation unterworfen. Nach dem Ausäthern wurden 5,5 g Oxycmpher erhalten, die mit methylalkoholischer Salzsäure behandelt[2]) nur noch 0,3 g 2-Oxy-epicampher (β-Oxy-campher) als dimolekulares Acetal abschieden. Aus der Mutterlauge wurden nach dem Abdunsten von Alkohol und Salzsäure im Vakuum und Neutralisieren des Rückstandes mit Soda durch Wasserdampfdestillation und Ausäthern des Destillates 4,5 g 3-Oxy-campher (α-Oxy-campher) herausgearbeitet, der nach dem Umkrystallisieren aus Pentan unter Eiskühlung den Schmp. 198—199° zeigte; das Produkt wurde weiter als Semicarbazon (Schmp. 184—185°) identifiziert.

II. Über 3-Oxy-campher-(3-carbonsäure) und ihre Zersetzung in 3-Oxy-campher und 2-Oxy-epicampher unter Abspaltung von CO_2

Zur Darstellung der 3-Oxy-campher-(3-carbonsäure) aus 3-Oxy-(3-cyan)-campher (XI) sind von Lapworth und Chap-

[1]) Dies. Journ. [2] **95**, 64, 73 (1917). Die früher angegebene Formel ist in obiger Weise umzustellen.

[2]) Dies. Journ. [2] **112**, 278 (1926).

man[1]) verschiedene Methoden angegeben worden. Für die Gewinnung größerer Mengen der Säure wurde nach zahlreichen Vorversuchen folgendes Verfahren, welches bei der Verseifung des Cyanhydrins das Amid als Zwischenprodukt festhält, als das beste befunden; es liefert gute Ausbeute, vorausgesetzt, daß man nachstehende Angaben genau befolgt.

3-Oxy-(3-cyan)-campher (XI). Je 20 g l-Campherchinon wurden mit einer eisgekühlten, gesättigten Lösung von 50 g Cyankali im Mörser verrieben und dann in einen mit Eis gekühlten Kolben gebracht. Die gelbe Masse wird allmählich weiß, steif und schaumig. In diese Masse leitet man unter Eiskühlung ungefähr 3 Stunden lang Kohlensäure ein (2—3 Blasen pro Sekunde). Bei zu langem Einleiten bildet sich eine braune, ölige Schicht, welche beim Verseifen zu Harzbildung führt. Bei richtigem Arbeiten soll man eine hellgelbe Lösung erhalten, mit teilweise ausgefallenem Kaliumcarbonat. Die Lösung muß sofort ausgeäthert werden, da sie sich sonst ebenfalls bräunt; am besten setzt man den Äther schon vorher beim Einleiten der Kohlensäure zu. Die hellgelbe Ätherlösung ist haltbar, sie wird über Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuum verdunstet. Das Abdunsten darf nur in der Kälte geschehen, da sich sonst unter Blausäureabspaltung Chinon zurückbildet. Sobald keine Verdunstungskälte mehr auftritt, ist das Vakuum abzustellen. Das Cyanhydrin, ein hellgelbes Öl, ist nicht lange haltbar. Zum Teil bildet sich daraus Chinon zurück, zum Teil entstehen harzige Produkte.

Das Amid der 3-Hydroxy-campher-(3-carbonsäure) wurde nach Angabe von Lapworth und Chapman durch Verseifung des Nitrils mit rauchender Schwefelsäure erhalten. Möglichst reines Cyanhydrin wird mit der doppelten Menge konz. Schwefelsäure versetzt und dazu die gleiche Gewichtsmenge wie die des Cyanhydrins eiskalter rauchender Schwefelsäure mit 20% Anhydridgehalt in dünnem Strahl unter Umrühren hinzufließen gelassen. Die Operation wird am besten in einer flachen Porzellanschale ausgeführt. Man rührt um, bis die ersten Gasblasen auftreten — ein Zeichen, daß sich SO_2 bildet und dabei ein Teil des Amids verbrannt wird —.

[1]) A. a. O.

Dann gießt man schnell in ein mit Eis gefülltes hohes Becherglas, wobei sich weißes Amid ausscheidet. Dieses wird durch Abnutschen möglichst vom Wasser befreit und dann mehrmals mit Äther durchgeschüttelt. In den Äther gehen etwa entstandene verharzte Anteile und alles unverseifte Nitril. Das Amid wird abfiltriert und getrocknet; es braucht nur noch mit Aceton ausgekocht zu werden, um ein weißes Produkt vom unscharfen Schmp. 240—248° zu geben. Das Amid ist zur weiteren Verarbeitung rein genug, aber nicht einheitlich, wie die daraus bei der Verseifung erhaltene Säure zeigt. Je reiner das Amid ist, um so schwerer löslich wird es in Aceton und in Methanol sowie in Wasser. Aus den Rückständen von der Amidgewinnung erhält man noch eine kleine Menge Amid durch oft wiederholtes Auskochen mit Wasser unter Zusatz von Tierkohle, bis sich im Filtrat beim Erkalten kein Amid mehr ausscheidet.

3-Oxy-campher-(3-carbonsäure) (XII)

Die Verseifung des Amids zur Säure wurde mit konz. Salzsäure bewirkt, indem man je 2—3 g Amid mit konz. Salzsäure im Bombenrohr in der Wasserbadkanone 2 Stunden lang erhitzte. Am Aussehen der abgeschiedenen Krystalle läßt sich feststellen, ob alles Amid verseift ist. Zur Sicherheit wurden die Rohre nach dem Erkalten durchgeschüttelt, um das am Flüssigkeitsspiegel unverseift gebliebene Amid abzulösen; dann wurden die Rohre nochmals 2 Stunden erwärmt. Bei längerem Erhitzen tritt Braunfärbung und Verharzung ein. Wird der Inhalt der Rohre mit Wasser verdünnt, so bleibt unverseiftes Amid und ein Teil der entstandenen Säure ungelöst. Diese werden abfiltriert und durch Behandeln mit Na_2CO_3-Lösung voneinander getrennt. Die alkalische Lösung wird vom ungelösten Amid abfiltriert und mit Salzsäure angesäuert; dabei fällt der größte Teil der Säure aus, der gelöst bleibende Teil wird durch Ausäthern gewonnen. Die Salzsäure, welche zum Verseifen gedient hatte und von der die festen Bestandteile abfiltriert waren, wurde im Vakuum zur Trockne verdampft und der feste Rückstand, wie vorstehend beschrieben, mit Na_2CO_3 behandelt und dann die Säure ausgefällt. Die gesamte so gewonnene Säure wird zur weiteren Reinigung mit Benzol

extrahiert, worin sie unlöslich ist, während harzige Nebenprodukte in Lösung gehen. Aus je 40 g Campherchinon wurden 15 g Säureamid gewonnen und daraus 10 g Rohsäure; diese ist nicht einheitlich, sie besteht aus zwei verschiedenen, wahrscheinlich raumisomeren Verbindungen. Die Zerlegung in diese beiden Bestandteile ist mühsam und umständlich; sie gelingt auf folgende Weise. Das mit Benzol gereinigte, trockene Säuregemisch wird mit kleinen Mengen absolutem Äther 2—3 mal ausgekocht, dabei bleibt ein Teil der Säure ungelöst zurück. Dieser ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisiert aus heißem Wasser in glänzenden Nadeln, die bei 206—207° unter CO_2-Abspaltung schmelzen. Dieselbe Säure hatten auch Lapworth und Chapman unter Händen; sie geben dafür den Schmelz- bzw. den Zersetzungspunkt 207—208° an. In dem ätherischen Auszuge ist noch ein Teil dieser Säure enthalten, daneben aber eine zweite Säure, die bei 184° unter CO_2-Abspaltung schmilzt. Um diesen Anteil herauszuarbeiten, muß man mehrmals abwechselnd mit absolutem Äther, wie oben angegeben, behandeln und dann aus heißem Wasser umkrystallisieren. Man erhält daraus schließlich den zweiten Bestandteil in warzenförmigen Aggregaten, die aus feinen Nädelchen bestehen, deren Schmp. 184° auch bei weiterem Umkrystallisieren sich nicht ändert.

Löslichkeitsbestimmung der beiden Säuren: Von der nadelförmigen Säure Schmp. 206—207° lösten sich 0,6 g in 21 ccm absolutem Äther bei 20°, d. h. 2,73 g in 100 ccm Äther.

Die warzenförmige Säure vom Schmp. 184° zeigte eine Löslichkeit von 0,7 g in 11 ccm absolutem Äther bei 20° oder von 6,36 g in 100 ccm Äther.

Die Oxysäuren sind wahrscheinlich stereoisomere Verbindungen, beide geben beim Erhitzen unter CO_2-Abspaltung dasselbe Gemisch der beiden Oxycampher vom Schmp. 203—204°.

Acetat der 3-Oxy-campher-(3-carbonsäure)

Die in Wasser sowie in Äther schwer lösliche nadelförmig 3-Oxy-campher-(3-carbonsäure) vom Schmp. 206—207° wurde mit einem Überschuß von Essigsäureanhydryd auf dem kochenden Wasserbade 2—3 Stunden digeriert. Dann wurde

das überschüssig zugesetzte Essigsäureanhydrid im Vakuum auf dem Wasserbade abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde mit Wasser ausgekocht; er geht schwer in Lösung und krystallisiert beim Erkalten aus. Die getrockneten Krystalle wurden in heißem Benzol gelöst, worin sie ziemlich leicht löslich sind; beim Erkalten krystallisieren sie wieder aus. Der in der Mutterlauge gelöst gebliebene Teil läßt sich mit Pentan ausfällen. Beim nochmaligen Umkrystallisieren des so vorgereinigten Acetats aus heißem Wasser scheidet es sich in langen glänzenden Nadeln vom Schmp. 90—91° aus. Beim Verseifen dieses Acetats wird die Säure vom Schmp. 206—207° zurückerhalten.

Wird die leichter lösliche Säure vom Schmp. 184° in gleicher Weise mit Essigsäureanhydrid behandelt, so läßt sich durch Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus Benzol ein Teil in Form des Acetates vom Schmp. 90—91° herausarbeiten, der beim Verseifen die nadelförmige Säure Schmp. 206—207° liefert. In der Benzolmutterlauge befindet sich ein zweites öliges Acetat, welches auch Lapworth und Chapmann[1]) neben einem festen Acetat vom Schmp. 85—86° unter Händen gehabt haben[2]). Bei längerem Stehenlassen wird das ölförmige Acetat fest und scheidet sich beim Umkrystallisieren aus Benzol zum Teil als feste Verbindung vom Schmp. 90—91° ab, die beim Verseifen die nadelförmigen Krystalle der Säure vom Schmp. 206—207° gibt. Durch wiederholte Behandlung mit Essigsäureanhydrid und darauffolgendes Verseifen läßt sich die warzenförmige Säure vom Schmp. 184° vollständig in die nadelförmige Säure vom Schmp. 206—207° überführen.

Zersetzung der 3-Oxy-campher-(3-carbonsäure) in der Hitze. Die Säure vom Schmp. 206—207° wurde in einem Reagensglase, welches in ein Paraffinbad eintauchte, so lange auf 210° erhitzt, bis die Kohlensäureabspaltung beendigt war, dann wurde der Inhalt des Reagensglases mit heißem Wasser herausgelöst und mit etwas Pottasche versetzt, der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei Oxy-campher überging. Das wäßrige Destillat wurde mit K_2CO_3 gesättigt und ausge-

[1]) Chem. Soc. 79, 385 (1901).

[2]) Die festen Acetate sind trotz der Schmelzpunktsdifferenz von 5° ohne Zweifel identisch.

äthert, dann die ätherische Lösung im Scheidetrichter getrennt und nach dem Trocknen über Natriumsulfat der Äther abdestilliert. Der Rückstand ließ sich aus Pentan durch Ausfrieren umkrystallisieren und zeigte den Schmp. 203—205°, entsprechend einem Gemisch von 3-Oxy-campher und 2-Oxy-epicampher. Das Gemisch der beiden Oxy-campher wurde mit methylalkoholischer Salzsäure (10—20% HCl) versetzt. Nach 24 Stunden hatten sich große Krystalle von dimolekularem 2-Oxy-epicampher-methyläther gebildet. Die Krystalle wurden abgenutscht und die Mutterlauge noch einige Tage stehen gelassen, bis keine Abscheidung von Krystallen mehr erfolgte. Die abgeschiedene feste Substanz zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Methanol den Schmp. 149—150°; daraus ließ sich der 2-Oxy-epicampher vom Schmp. 210—211° gewinnen, dessen Semicarbazon im Berl-Apparat schnell erhitzt bei 215° schmolz[1]). Die von den Krystallen des dimolekularen Äthers abfiltrierte Mutterlauge wurde mit Pottasche neutralisiert und dann mit Wasserdampf destilliert. Das wäßrige Destillat wurde ausgeäthert und der Äther nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abgedampft. Der Rückstand zeigte nach dem Ausfrierenlassen aus Pentan den Schmp. 196,5—198°, welcher dem des 3-Oxy-camphers entspricht. Das daraus dargestellte Semicarbazon bildete nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäure und dann aus Methanol große glänzende Krystalle vom Schmp. 182,5—184,5°. Die vorher beschriebene 3-Oxy-campher-(3-carbonsäure) vom Schmp. 183—184° gab die gleichen Zersetzungsprodukte wie die Säure vom Schmp. 206—207°. Die beiden Oxycampher entstehen in beiden Fällen in annähernd gleicher Menge. Die Spaltung verläuft unter teilweiser Umlagerung ganz glatt (XVII—XXI).

Zersetzung des Acetats der 3-Oxy-campher-(3-carbonsäure) in der Hitze. Man erhitzt das Acetat vom Schmp. 90—91° eine Stunde lang auf 115—120°, oder destilliert es im Vakuum (Badtemperatur 145° bei 15 mm); es bildet sich unter CO_2-Abspaltung ein festes Produkt, das aus Pentan umkrystallisiert den Schmp. 62—63° zeigt. Dieses erwies sich als das Acetat vom 3-Oxy-campher, da der Mischschmelz-

[1]) Dies. Journ. [2] 121, 163—165 (1929).

punkt mit dem von Bredt und Ahrens[1]) dargestellten 3-(Acet-oxy-)campher keine Depression aufwies, während der Mischschmelzpunkt mit 2-(Acet-oxy-)epicampher vom Schmelzpunkt 62—63° eine Depression auf 35—38° gab. Beim Verseifen des 3-(Acet-oxy-)camphers entstand der 3-Oxy-campher vom Schmp. 198°, aus dem das Semicarbazon vom Schmp. 183° erhalten wurde. Beim Behandeln des Verseifungsproduktes mit methylalkoholischer Salzsäure entstand kein dimolekularer Äther; ein weiterer Beweis, daß kein 2-Oxy-epicampher darin enthalten und daß die Spaltung ohne Umlagerung erfolgt war (XXII—XXV).

III. Anhang

Über die Oxydation der Bornylen-(3-carbonsäure) mit $KMnO_4$ zu 2-Oxy-(2—3-oxydo-camphan)-(3-carbonsäure) (Hydroxy-oxyd-camphan-carbonsäure)

In Beilsteins Handbuch der organ. Chemie (4. Aufl., Bd. X, S. 946) findet sich die Angabe, daß die 3-Oxy-campher-(3-carbonsäure) identisch sei mit einer Säure vom gleichen Schmelzpunkt, die bei der Oxydation von Bornylen-3-carbonsäure mit $KMnO_4$ entsteht[2]). In der Tat haben beide Säuren eine Reihe von ähnlichen Eigenschaften.

1. Sie sind in siedendem Wasser ziemlich schwer, in kaltem sehr wenig löslich.

2. Sie sind in absolutem Äther schwer — die Säure aus Bornylencarbonsäure fast unlöslich — lösen sich aber besser in feuchtem Äther.

3. Sie bilden, mit Kalkmilch neutralisiert, beim Eindampfen sich abscheidende, in der Hitze schwer lösliche Kalksalze.

4. Sie sind mit Wasserdampf nicht flüchtig.

5. Sie bilden keine Semicarbazone.

6. Die Säure von Lapworth hat den Schmp. 207—208°, die Säure von Bredt schmilzt bei 208—209°, der Mischschmelzpunkt ergab 206—207,5°, zeigte also eine nur unbedeutende Depression.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **121**, 170 (1928).
[2]) Bredt, Ann. Chem. **366**, 37 (1909).

Andererseits besitzen die beiden Säuren verschiedene Krystallformen: Die Säure von Lapworth bildet lange Nadeln, die Säure von Bredt rechteckige Blättchen. Ein erneut vorgenommener weiterer Vergleich hat mit Sicherheit ergeben, daß die beiden Säuren nicht identisch sein können. Die Säure von Lapworth zersetzt sich, wie vorstehend beschrieben wurde, beim Schmelzen unter Abspaltung von CO_2 und Bildung von Oxy-campher, während die Säure von Bredt beim Schmelzen unverändert bleibt. Ferner zeigen die Acetate der beiden Säuren verschiedene Schmelzpunkte. Das Acetat der Säure von Lapworth schmilzt bei 90—91°, dasjenige der Säure von Bredt zeigt den Schmp. 81—82°.

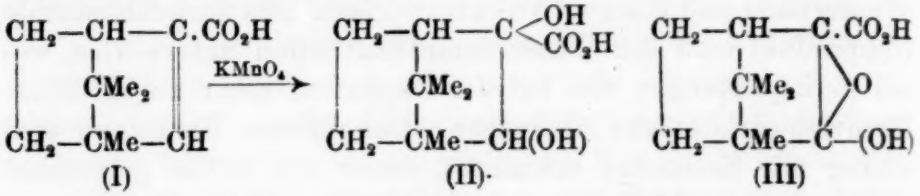
Die Oxydation der Bornylen-carbonsäure wurde in folgender Weise bewirkt: Je 5 g Bornylen-carbonsäure werden in wäßriger Natriumcarbonat-Lösung auf 300 ccm verdünnt und in einen 5 Liter fassenden Stehkolben gebracht. Dazu läßt man unter intensivem Rühren mit einem Rührwerk und starker Kühlung mit Eiskochsalzmischung eine verdünnte Lösung von 7 g $KMnO_4$ hinzutropfen. Die $KMnO_4$-Lösung wird vorher auf 3 Liter verdünnt; davon sollen nicht mehr als 2 Tropfen pro Sekunde hinzufließen. Die Oxydation dauert 3—4 Stunden. Darauf wird CO_2 bis zur Neutralisation eingeleitet und dann die Flüssigkeit in einer Schale auf dem Wasserbade eingedampft; es ist wesentlich, darauf zu achten, daß die Lösung nicht bis zur Trockne verdampft oder am oberen Rand der Flüssigkeit sich Braunstein auf der Schale ansetzt. Wird diese Vorsichtsmaßregel nicht beachtet, so erhält man verharzte Produkte bei entsprechend verminderter Ausbeute an Säure. Die eingeengte Lösung wird vom Braunsteinschlamm abgenutscht und dieser mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagiert. Das Filtrat wird von neuem eingeengt, bis sich eine Haut von Carbonat auf der Oberfläche bildet. Dann läßt man erkalten, spült in ein Becherglas und säuert an. Dabei fällt eine schleimige Masse aus, die sich beim Schütteln mit Essigester teilweise auflöst und eine krümelige Substanz zurückläßt. Man nutscht ab und wäscht die auf dem Filter zurückgebliebenen festen Bestandteile mehrmals mit Essigester aus, wobei sie ihren harzigen Zustand verlieren und als reinweiße Flocken zurückbleiben. Sie stellen den Hauptbestandteil des

Oxydationsproduktes dar. Das Filtrat wird im Scheidetrichter vom Essigester befreit und noch mehrmals mit frischem Essigester ausgeschüttelt; der Essigester wird zuerst auf dem Wasserbade und dann im Vakuum verjagt. Das zurückbleibende Rohprodukt wird der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei geringe Mengen von bei der Oxydation nicht angegriffener Bornylen-carbonsäure übergehen. Der wäßrige Rückstand wird wieder mit Essigester extrahiert, dieser mit Sulfat getrocknet und nach dem Abfiltrieren durch Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt. Die zurückbleibenden weißen Flocken werden mit absolutem Äther von öligen Nebenbestandteilen befreit und dann mit dem ersten Rohprodukt, welches den Hauptanteil der Oxydation bildet, zusammen aus heißem Wasser umkrystallisiert. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in glänzenden Blättchen vom Schmp. 208—209° aus. Nach dieser Vorschrift wurden aus je 5 g Bornylencarbonsäure 1,5 g des reinen Oxydationsproduktes erhalten; dieses ist in trocknem Zustande weder in Essigester noch in absolutem Äthyläther löslich. Die Ausbeute ist deshalb so gering, weil die bei der Oxydation entstandene Säure sehr leicht von Permanganat angegriffen und weiter oxydiert wird, daher auch nur unter den angegebenen Vorsichtsmaßnahmen überhaupt gefaßt werden kann. Die Säure läßt sich in schwach alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur mit einer 3prozent. Kaliumpermanganatlösung zu Campher-säure Schmp. 187—187,5° oxydieren. Erhitzt man sie einige Stunden mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade, so erhält man ein Produkt, das, mit Essigsäureanhydrid behandelt, Camphersäureanhydrid Schmp. 218—220° liefert. Die in Blättchen krystallisierte Säure wird beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade in ein Acetat verwandelt, das aus heißem Wasser umkrystallisiert den Schmp. 81—83° zeigt; es enthält 2 Mol Krystallwasser. Das wasserfreie Acetat hat den Schmp. 110—112°.

Bei der Oxydation der Bornylen-carbonsäure (I) mit $KMnO_4$ wäre nach zahlreichen Analogiefällen die Bildung einer Dioxy-säure (II) zu erwarten. Die Analysen stimmten aber auf eine um zwei Wasserstoffe ärmere Säure[1]) (III), die

[1]) Ann. Chem. **336**, 37 (1909).

als 2-Oxy-(2-3-oxydo-camphan)-(3-carbonsäure) zu bezeichnen wäre, da sie mit der 3-Oxy-campher-(3-carbonsäure) (XVII) isomer ist.



(I) (II) (III)

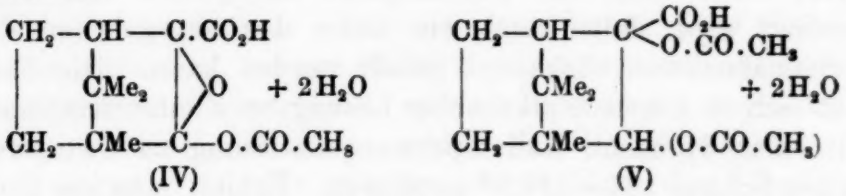
Es sind daher eine Reihe von weiteren Analysen ausgeführt worden, die das frühere Resultat bestätigt haben.

Mikro-analyse

7,471, 5,188 mg Subst.: 4,99, 3,51 mg H_2O; 17,06, 11,83 mg CO_2.

$C_{11}H_{16}O_4$	Gef.	C 62,23	(− 0,05,	− 0,04) %
	„	H 7,60	(− 0,13,	+ 0,03)
$C_{11}H_{18}O_4$	„	C 61,64	(+ 0,64,	+ 0,55)
	„	H 8,47	(− 1,00,	− 0,90)

Die Analysen des Säure-acetats (Schmp. 81—82°) haben die Entscheidung für die Formel (IV) und gegen die Formel (V) gebracht.



(IV) (V)

0,4501 g gaben in der Trockenpistole[1]) von Brahm und Wetzel bei 17 mm Vakuum und bei der Temperatur des siedenden Benzols

nach dreistündigem Trocknen: 0,0558 g Wasser
nach weiteren 2 Stunden: 0,0002 g „

$C_{13}H_{18}O_5 + 2H_2O$	Gef.	H_2O 12,4	(+ 0,0) %
$C_{15}H_{22}O_6 + 2H_2O$	„	„ 10,78	(+ 1,62)

Makro-analyse des wasserfreien Acetats Schmp. 110—112°

0,1954 g Subst.: 0,4400 g CO_2 und 0,1223 g H_2O.

$C_{13}H_{18}O_5$	Gef.	C 61,41	(+ 0,03) %
	„	H 7,09	(− 0,14)
$C_{15}H_{22}O_6$	„	C 60,40	(+ 1,04)
	„	H 7,38	(− 0,44)

[1]) Houben-Weyl (Methoden der organ. Chem. 2. Aufl., I. Bd., S. 19).

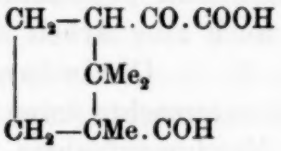
Titration des krystallwasserhaltigen Acetats in methylalkoholischer Lösung unter Eiskühlung mit $^1/_{10}$ n-Kalilauge (Indikator: Phenolphthalein)

0,1728 g Subst. verbrauchten 6,0 ccm (ber. $C_{13}H_{18}O_5 + 2H_2O$) = 5,95 ccm
0,1010 g „ „ 3,7 „ („ $C_{13}H_{18}O_5 + 2H_2O$) = 3,5 „

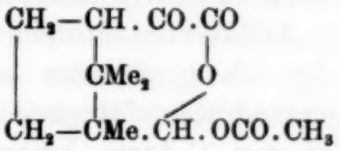
Aus der Titration der acetylierten Säure ergibt sich, daß das Oxydationsprodukt der Bornylen-carbonsäure keine Aldehydsäure von der Formel (VI) sein kann, denn diese Verbindung müßte entsprechend der Campher-aldehydsäure[1]) ein Acetat von der Formel (VII) geben, welches sich nicht mehr als einbasische Säure titrieren ließe.

Andererseits darf nicht verschwiegen werden, daß ein direkter Beweis für die angenommene Formel einer Lactolidcarbonsäure (III) bisher nicht erbracht werden konnte.

(VI)



(VII)



[1]) J. Bredt, dies. Journ. [2] 96, 67 (1917).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin

Zur Kenntnis der doppelten Bindung

(Bemerkungen zu der Notiz[1]) von P. Petrenko-Kritschenko)

Von **Ernst Bergmann**

(Eingegangen am 9. Mai 1931)

Von Schlenk und Bergmann[2]) ist vor einiger Zeit festgestellt worden, daß Doppelbindungen, die im üblichen Sinne reaktionsträge sind, also nach der Ausdrucksweise der Thieleschen Theorie wenig Partialvalenz haben, gegen Natrium besonders additionsfähig sind, und umgekehrt. Daß diese Auffassung zutreffend ist, hat auch eine Arbeit ergeben, in der ich gemeinsam mit Herrn A. v. Christiani[3]) die Halogenadditionsfähigkeit der Fulvene untersuchte, deren charakteristisches C-Atom besonders zur Natriumaufnahme geneigt ist und auch nach der Thieleschen Theorie des gekreuzt-konjugierten Systems nur minimale Valenzreste besitzt. Es ist z. B. die Fulvendoppelbindung von Diphenylbenzofulven (I) zur Halogenaufnahme nicht befähigt.

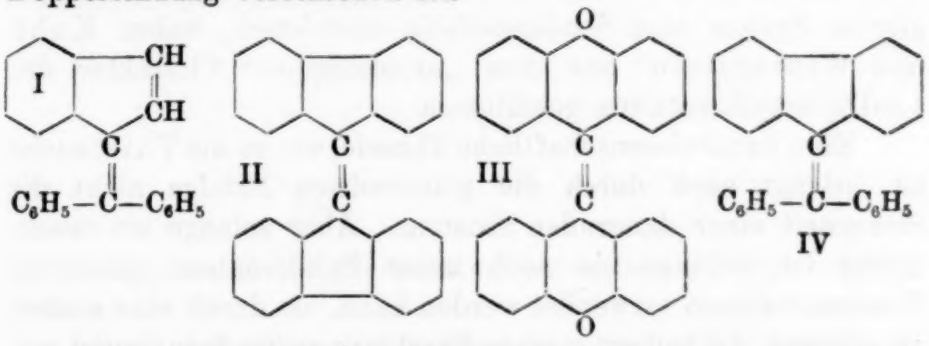
Bemerkenswert war, daß im Dibiphenyläthen (II) und Dixanthylen (III) die Äthylen-C-Atome zur Bromaufnahme geeignet sind, allerdings unter Bildung abnormer Bromverbindungen, eines Hexabromids (aus III) bzw. eines Dibromids (aus II), das von alkoholischem Kali zu Dibiphenylenäthan reduziert werden kann. Die Doppelbindungen verhalten sich hier also anormal. Daß überhaupt Bromadditionsprodukte gebildet worden sind, führten wir darauf zurück, daß in den Benzolringen das gekreuzt-konjugierte System nicht mehr starr ist, sondern — entsprechend der leichten Verschiebbarkeit der Doppelbindungen („Oszillation") — nur eine mögliche Anordnung darstellt.

In dieser Zeitschrift hat nun P. Petrenko-Kritschenko in einer theoretischen Notiz die Berechtigung des letzteren

[1]) Dies. Journ. [2] **130**, 45 (1931).

[2]) Ann. Chem. **479**, 42 (1930). [3]) Ber. **63** 2559 (1930).

Erklärungsversuchs und der allgemeinen Anwendung der Thieleschen Theorie überhaupt angezweifelt und zur Deutung der Verhältnisse das von ihm aufgestellte „Gesetz der Periodizität“ [1]) herangezogen, nach dem bei einer Verdopplung der Funktionen im Molekül je nach dem Grad der Substitution bald eine Erhöhung, bald eine Erniedrigung der Aktivität eintritt. Er hält für wahrscheinlich, daß im Diphenyl-dibenzofulven (IV) die „Diorthostellung“ die Additionsunfähigkeit der Fulvendoppelbindung verursacht, und für ausgemacht, daß die Anwesenheit zweier Diorthostellungen ein Umschlagen der Aktivität, einen „Wendepunkt der Eigenschaften“ hervorruft. Mir scheint diese Betrachtungsweise unberechtigt zu sein, denn die Inaktivität des Diphenyldibenzofulvens (IV) geht zweifellos auf denselben Grund zurück wie die des Diphenylbenzofulvens (I), in dem die Diorthostellung nicht vorhanden ist. Die Thielesche Theorie der Partialvalenzen ist auf unseren Fall durchaus anwendbar. Sie besagt nämlich keineswegs, daß der Charakter eines gekreuzt-konjugierten Systems unveränderlich ist, wie P. Petrenko-Kritschenko annimmt, sondern er hängt genau so von Substituenten und Reagens ab, wie der „Charakter“ einer gewöhnlichen Doppelbindung. Die Abhängigkeit vom Reagens erklärt sich zwanglos daraus, daß der Mechanismus der Addition von Molekülen und von Atomen an eine Doppelbindung verschieden ist.



Wenn ich auf die allgemeinere Bedeutung der von Petrenko-Kritschenko angeregten Diskussion kurz eingehen darf, so scheint es mir, als ob seine Theorie und die von ihm schon früher wiederholt angegriffene Thielesche völlig inkommensurabel sind. Die Thielesche Theorie versucht ein an-

[1]) Dies. Journ. [2] 111, 23 (1925); 120, 225 (1927); 126, 287 (1930).

schauliches Molekülmodell zu geben, sie gestattet, richtig angewandt, für eine Verbindung mit einer oder mehreren doppelten Bindungen im allgemeinen bestimmte Voraussagen über ihre Eigenschaften, ihre Reaktionen. Das „Gesetz der Periodizität" ist hingegen ein ausschließlich formales Schema, das gewissermaßen nur einen Mittelwert für die Eigenschaften des Moleküls angibt, aber keine Beziehung zu seinem Feinbau gestattet, keine molekulartheoretische Begründung enthält. Wollte man solche Begründungen suchen, so würde sich sehr bald zeigen, daß die heterogensten Dinge hier in eins zusammengefaßt sind. Es ist z. B. niemals der Einfluß der Symmetrie auf die Reaktivität eines Moleküls berücksichtigt[1]), niemals sein räumliches Modell, niemals die Möglichkeit einer Valenzwinkelverzerrung, wie sie heute gerade für Moleküle mit „gehäuften Funktionen" sicher erwiesen ist und wie sie sehr viele von den Befunden Petrenko-Kritschenkos zu erklären vermag.

Hier liegt auch der tiefere Grund für die Verschiedenheit von Benzol und Cyclooctatetraën, die der genannte Forscher immer wieder als Argument gegen die Thielesche Theorie anführt. Benzol ist im Mittel sicher eben, Cyclooctatetraën sicher nicht, denn hier ist eine ebene Anordnung bei symmetrischer Lage der Nachbaratome nicht möglich[2]). Die Art des Valenzausgleichs ist also für beide Verbindungen wesentlich verschieden. Daß gerade drei Doppelbindungen im konjugierten System eine Sonderstellung einnehmen, haben Kuhn und Winterstein[3] aus dem „aromatischen" Charakter des 1,6-Diphenylhexatriens geschlossen.

Eine naturwissenschaftliche Theorie, wie es die Thielesche ist, erlangt auch durch die glänzendsten Erfolge nicht die Sicherheit einer dauernden Existenz. Aber solange sie zweckmäßig ist, solange sie noch unter Zuhilfenahme plausibler Zusatzannahmen verwendet werden kann, sie durch eine andere zu ersetzen, dafür liegt meines Erachtens sicher kein Grund vor.

---

[1]) Der auch die besondere Stabilität des Tetraphenylmethans fehlerfrei erklärt.

[2]) Vgl. M. Dunkel, Zs. phys. Chem. (B) **10**, 434, u. zw. 457 (1930), der auch die Möglichkeit ins Auge faßt, bei ebenem Ring einzelnen Atomen durch Zuordnung von [π]-Elektronen eine besondere Polarisierbarkeit zu erteilen.

[3]) Helv. chim. acta **11**, 87, u. zw. 102 (1928).

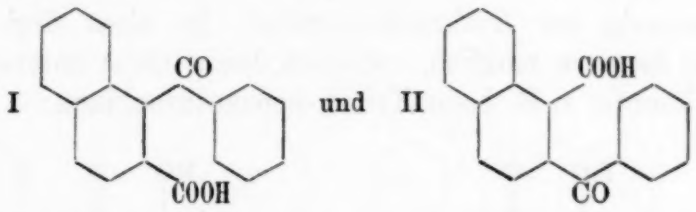
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Deutschen Universität in Prag

Über Benzanthrachinone

Von **Hans Waldmann**

(Eingegangen am 12. Mai 1931)

In einer früheren Mitteilung[1]) ist ein neuer Weg zum Aufbau der angularen Benzanthrachinonreihe gezeigt worden. Ausgehend vom 1,2-Naphthalin-dicarbonsäure-anhydrid erhält man durch Kondensation mit Benzol und Derivaten bei Gegenwart von Aluminiumchlorid über die zugehörigen Ketonsäuren angulare Naphthanthrachinone. Vorliegende Arbeit soll neue experimentelle Daten in dieser Reihe erbringen. Bei der Wiederholung der bereits in der ersten Mitteilung angegebenen Kondensation von Naphthalin-1,2-dicarbonsäure-anhydrid mit Benzol konnte nun auch die zweite mögliche Ketonsäure (Formel II) neben der in der Hauptmenge gebildeten Säure I isoliert werden. Bei dieser Kondensation entstehen also die beiden möglichen Ketonsäuren

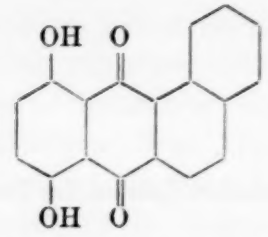


nebeneinander. Beide geben beim Ringschluß 1,2-Naphthanthrachinon.

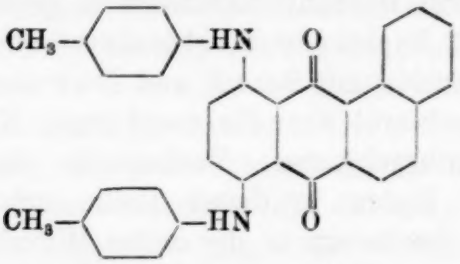
Glatt verläuft auch die Kondensation des 1,2-Naphthalin-dicarbonsäure-anhydrids mit Hydrochinon in der Kochsalz-Aluminiumchlorid-Schmelze zum Chinizarin der angularen Benzanthrachinonreihe, dem 5,8-Dioxy-1,2-benzanthrachinon oder angularen Naphth-chinizarin. (Formel III).

---

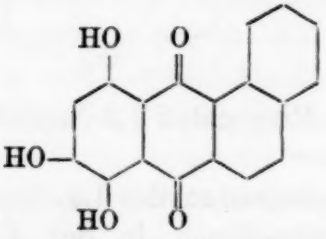
[1]) Dies. Journ. **127**, 195 (1930).

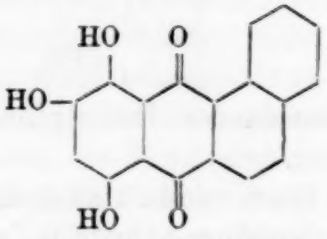
III 

Zur näheren Charakterisierung wurde das Acetylderivat und der Dimethyläther hergestellt. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Eisessiglösung wurde ein Dihydroderivat, das 5,8-Dioxy-1,2-benz-oxanthron erhalten. Die Einwirkung von p-Toluidin auf diese Leukostufe des angularen Naphthchinizarins gab das 5,8-Di-p-toluido-1,2-benzanthrachinon.

IV 

Analog dem Verhalten des Hydrochinons verläuft die Kondensation des Säureanhydrids mit Chlorhydrochinon, Methylhydrochinon und Oxyhydrochinon zum 6(7)-Chlor-5,8-dioxy-1,2-benzanthrachinon bzw. 6(7)-Methyl- und 6(7)-Oxy-5,8-dioxy-1,2-benzanthrachinon. Dieses Trioxy-benzanthrachinon entspricht dem Purpurin der Anthrachinonreihe. In allen drei Fällen sind zwei Isomere möglich, zwischen denen nicht unterschieden werden konnte, z. B. beim Trioxy-benzanthrachinon:

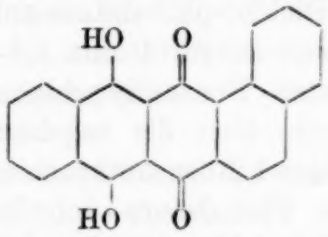
V 

VI 

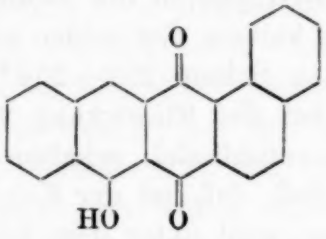
Fernerhin gelang die Kondensation des Anhydrids mit p-Chlorphenol und p-Kresol zum 5(8)-Chlor-8(5)-oxy-1,2-benzanthrachinon und zum 5(8)-Methyl-8(5)-oxy-1,2-benzanthrachinon.

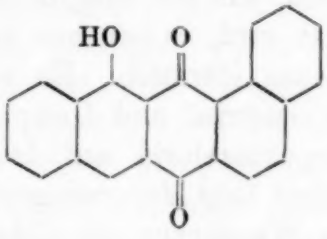
Durch Kondensation von Naphthalin-dicarbonsäure-anhydrid mit 1,4-Dioxynaphthalin und α-Naphthol war es möglich, noch

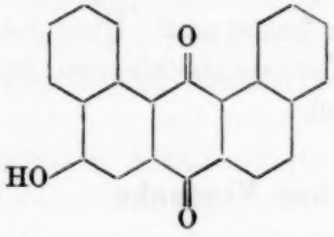
einen Benzolkern an das Benzanthrachinon zu fügen und so zu Derivaten der bisher unbekannten angularen Dibenzanthrachinonreihe zu gelangen. Das Kondensationsprodukt mit Naphthohydrochinon hat die Konstitution der Formel VII.

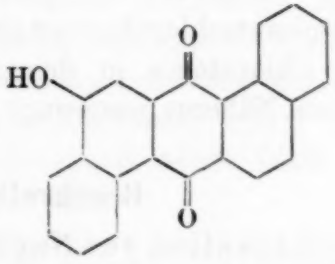
VII 

Zur Aufklärung der Konstitution des Reaktionsproduktes aus dem Säureanhydrid und α-Naphthol ist zu erwägen, daß sich für den Eingriff der CO-Gruppe in das Molekül des α-Naphthols zwei Möglichkeiten ergeben. Der Eingriff kann entweder in der ortho-Stellung oder in der para-Stellung zur Hydroxylgruppe erfolgen. In beiden Fällen sind infolge des asymmetrischen Baues des Naphthalin-1,2-dicarbonsäureanhydrids zwei isomere Verbindungen möglich, so daß also die Formeln VIII, IX, X und XI in Betracht zu ziehen sind.

VIII 

IX 

X 

XI 

Die Formeln X und XI scheiden aus, weil gezeigt werden konnte, daß aus dem dem Naphthalin-dicarbonsäure-anhydrid in seinem Verhalten analogen Phthalsäure-anhydrid und α-Naphthol in der Kochsalz-Aluminiumchlorid-Schmelze unter den gleichen Bedingungen das lineare Oxy-benzanthrachinon[1]) ent-

[1]) Im Druck.

steht, woraus folgt, daß die CO-Gruppe in die ortho-Stellung zur Hydroxylgruppe des α-Naphthols eintritt. Zwischen den Formeln VIII und IX konnte nicht unterschieden werden.

Schließlich wurden noch Versuche angestellt, durch Kondensation von 4,5-Dichlor-phthalsäure-anhydrid mit Naphthalin und von Phthalsäure-anhydrid mit 1,4-Dichlor-naphthalin zu Dichlor-substituierten Benzanthrachinonen zu gelangen. Im ersteren Falle wurde über die zugehörige Dichlor-ketonsäure glatt das 6,7-Dichlor-1,2-benzanthrachinon erhalten. Bei der Kondensation des Phthalsäure-anhydrids mit 1,4-Dichlor-naphthalin kann der Eintritt des Phthaloylrestes an drei Stellen des Naphthalinkerns erfolgen. Es konnten drei wohldefinierte Chinone isoliert werden, und zwar eines mit angularer Annellierung (rote Küpe) und zwei mit linearer Annellierung (grüne Küpe), die bei 295—296° und bei 310° schmelzen. Bei normalem Reaktionsverlauf können sich nur zwei mögliche lineare Dichlor-benzanthrachinone bilden, nämlich bei Eintritt des Phthaloylrestes in die 2-Stellung bzw. 6-Stellung des 1,4-Dichlor-naphthalins. Das lineare Dichlor-benzanthrachinon, das bei Eingriff der CO-Gruppe in die 2-Stellung gebildet wird, ist bekannt und mit keinem der beiden erhaltenen Chinone identisch. Es zeigt den Schmp. 252—254° und ist von Gabriel und Leupold[1]) bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Iso-äthin-diphthalid erhalten worden. Daraus folgt der zwingende Schluß, daß bei der Kondensation eine Wanderung der Chloratome, wohl unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids, stattgefunden haben muß. Über die Stellung der Chloratome in den drei Benzanthrachinonen kann noch nichts Näheres ausgesagt werden.

Beschreibung der Versuche

Kondensation von Naphthalin-dicarbonsäure-anhydrid mit Benzol

5 g Anhydrid, 13,5 g Benzol und 6,3 g Aluminiumchlorid wurden in gleicher Weise kondensiert und aufgearbeitet, wie bereits ausgeführt wurde.[2]) Beim Umkrystallisieren aus Benzol

[1]) Ber. 31, 1159 (1898).
[2]) Dies. Journ. 127, 195 (1930).

schied sich zunächst die schon früher näher beschriebene α-Benzoyl-β-naphthoesäure (Formel I) aus, während aus den Mutterlaugen die Ketonsäure der Formel II isoliert werden konnte. Diese Säure ist in Benzol viel leichter löslich als die Säure I und ist mit der von J. v. Braun[1]) beschriebenen Benzoyl-naphthoesäure identisch. Die 2-Benzoyl-1-naphthoesäure krystallisiert aus Methylalkohol in farblosen Nadeln, die bei 139—140° schmelzen.

Methylester der 1-Benzoyl-2-naphthoesäure: 1 g Säure wurde mit 10 g Methylalkohol unter Zusatz von 1 g konz. Schwefelsäure 4 Stunden gekocht. Aus Methylalkohol farblose Krystalle vom Schmp. 113—114°.

Methylester der 2-Benzoyl-1-naphthoesäure: in gleicher Weise wie eben angegeben hergestellt, schmilzt bei 153—154°.

Kondensation von Naphthalin-dicarbonsäure-anhydrid mit Hydrochinon

In eine Schmelze von 60 g Aluminiumchlorid und 12 g Kochsalz wurde unter Rühren bei 170° ein Gemisch von 13 g Anhydrid und 10 g Hydrochinon eingetragen. Die Schmelze färbte sich schwarzviolett. Nach dem Eintragen wurde noch 3 Stunden bei 200—210° gehalten. Hierauf wurde die erkaltete Schmelze zerkleinert und mit Wasser versetzt, wobei das Kondensationsprodukt z. T. mit violetter Farbe als Aluminat in Lösung ging. Es wurde durch kochende Salzsäure zersetzt und von den ausgeschiedenen roten Flocken abfiltriert. Nach dem Umlösen aus Nitrobenzol wurde im Vakuum sublimiert. Das angulare Naphth-chinizarin bildete dann dunkelrote, spießige Nadeln; einachsig und gerade auslöschend. Schmp. 222°. Die Lösungsfarbe in Alkali ist ein intensives und reines Blau; in konz. Schwefelsäure ein violettstichiges Blau.

0,0300 g Subst.: 0,0820 g CO_2, 0,0100 g H_2O.

$C_{18}H_{10}O_4$	Ber. C 74,5	H 3,5
	Gef. „ 74,6	„ 3,7

Das Acetylderivat des angularen Naphth-chinizarins, erhalten aus Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 212—214°.

---

[1]) Ann. Chem. 468, 282 (1929).

Dimethyläther das angularen Naphth-chinizarins: Auf 1 g Naphth-chinizarin in 30 g Trichlorbenzol wurden 2 g p-Toluolsulfosäure-methylester unter Zusatz von 1 g Kaliumcarbonat 8 Stunden bei 170—180° einwirken gelassen. Der erhaltene Äther ist leicht löslich in Xylol und Eisessig und bildet daraus orangefarbige Krystalle, die bei 185—186° schmelzen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rein blau.

0,1377 g Subst.: 0,2006 g AgJ.

$C_{20}H_{14}O_4$ Ber. OCH_3 19,5 Gef. OCH_3 19,3

5,8-Dioxy-1,2-benz-oxanthron: 3 g angulares Naphthchinizarin wurden in 150 ccm Eisessig gelöst und durch Reduktion mit 3 g Zinn und 9 ccm Salzsäure in das Hydroderivat übergeführt; braune Nädelchen vom Schmp. 206°. Die Lösung in verdünntem Alkali ist gelbrot und wird beim Schütteln mit Luft in der Wärme intensiv rein blau.

Angulares Naphth-chinizaringrün: 1 g dieses Dihydroderivates wurde mit 5 g p-Toluidin und 0,8 g feingepulverter Borsäure 4 Stunden auf 95—100° erhitzt. Nach dieser Zeit wurde durch einen Luftstrom dehydriert und das Reaktionsprodukt mit Alkohol abgeschieden. Das 5,8-Di-p-toluido-1,2-benzanthrachinon löst sich in Eisessig mit grüner Farbe und krystallisiert daraus in dunkelvioletten Nadeln, die bei 310° noch nicht schmelzen. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist blau.

8,905 mg Subst.: 0,47 ccm N (22°, 736 mm).

$C_{32}H_{24}O_2N_2$ Ber. N 6,0 Gef. N 5,9

Kondensation von Naphthalin-1,2-dicarbonsäureanhydrid mit Methyl-hydrochinon

Es wurden 5,4 g Toluhydrochinon und 8 g Säureanhydrid mit 72 g Natrium-aluminiumchlorid (1 : 5) in gleicher Weise kondensiert und aufgearbeitet wie im vorstehenden Falle angegeben. Das 6(7)-Methyl-5,8-dioxy-1,2-benzanthrachinon sublimiert in glänzenden dunkelroten Nadeln. Leicht löslich in Xylol, daraus stark verfilzte Nädelchen vom Schmp. 245—246°. Die Lösung in Kalilauge ist blau, in konz. Schwefelsäure violett.

0,0279 g Subst.: 0,0768 g CO_2, 0,0092 g H_2O.

$C_{19}H_{12}O_4$	Ber. C 75,0	H 3,7
	Gef. „ 75,1	„ 3,8

Kondensation von Naphthalin-dicarbonsäure-anhydrid mit Chlor-hydrochinon

8 g Anhydrid und 6 g Chlor-hydrochinon wurden in eine Schmelze von 60 g Aluminiumchlorid und 12 g Natriumchlorid kondensiert und weiter aufgearbeitet wie bei der Kondensation mit Toluhydrochinon angegeben. Das 6(7)-Chlor-5,8-dioxy-1,2-benzanthrachinon ist sehr gut löslich in heißem Xylol und bildet daraus verfilzte Nadeln vom Schmp. 233—235°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist violettstichig blau.

0,1496 g Subst.: 0,0655 g AgCl.

$C_{18}H_9O_4Cl$	Ber. Cl 10,9	Gef. Cl 10,8

Kondensation von Naphthalin-dicarbonsäure-anhydrid mit Oxy-hydrochinon

6 g Anhydrid und 4,3 g Oxyhydrochinon wurden in 45 g Natrium-aluminiumchlorid (1:5) bei 180° unter Rühren eingetragen und noch dreiviertel Stunde bei 210—220° gehalten. Die Schmelze wurde nach einiger Zeit fest. Beim Versetzen mit Wasser löste sich das Schmelzgut z. T. mit weinroter Farbe als Aluminat, das durch Zusatz von Salzsäure und Aufkochen zersetzt wurde. Das nach der Zersetzung dunkelrotbraun gefärbte Kondensationsprodukt sublimierte im Vakuum in dunkelroten Nadeln. Gut löslich in Xylol. Das 5,6(7),8-Trioxy-1,2-benzanthrachinon schmilzt bei 250—251°. Es entspricht dem Purpurin der Anthrachinonreihe. Konz. Schwefelsäure löst mit violetter Farbe, verdünnte Kalilauge mit rotvioletter Farbe.

0,1233 g Subst.: 0,3180 g CO_2, 0,0375 g H_2O.

$C_{18}H_{10}O_5$	Ber. C 70,6	H 3,3
	Gef. „ 70,4	„ 3,4

Kondensation von Naphthalin-dicarbonsäure-anhydrid mit p-Chlorphenol

10 g Anhydrid und 7,2 g p-Chlorphenol wurden in eine Schmelze von 36 g Aluminiumchlorid und 7,2 g Natriumchlorid

5 Stunden auf 210—220° erhitzt. Die Schmelze färbte sich braunrot. Man ließ erkalten und kochte das zerkleinerte Schmelzgut mit stark angesäuertem Wasser aus. Sodann wurde abgesaugt, der Rückstand mit verdünnter Sodalösung im Dampfstrom ausgekocht und abermals filtriert. Das zurückbleibende Chinon wurde nach dem Trocknen mit Benzol ausgezogen und durch Sublimation im Vakuum gereinigt. Das 5(8)-Chlor-8(5)-oxy-1,2-benzanthrachinon ist orangerot gefärbt und schmilzt bei 204—205°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist violett.

0,2399 g Subst.: 0,1128 g AgCl.

$C_{18}H_9O_3Cl$ Ber. Cl 11,5 Gef. Cl 11,6

Die aus dem Sodaauszug durch Ansäuern bewirkte Fällung wurde wiederholt aus Xylol umkrystallisiert und bildete schwachgelbliche Blättchen, die bei 261—262° schmolzen. Bei dieser Substanz dürfte es sich wohl um noch nicht zum Chinonring geschlossene Chlor-oxy-ketonsäure handeln.

Kondensation von Naphthalin-dicarbonsäure-anhydrid mit p-Kresol

Ein Gemisch von 7 g Anhydrid und 4,2 g p-Kresol wurde in eine Schmelze von 30 g Aluminiumchlorid und 6 g Natriumchlorid bei 180° eingetragen und noch eine dreiviertel Stunde bei 210—220° gehalten. Die Aufarbeitung war die gleiche wie bei der Kondensation mit p-Chlorphenol ausgeführt wurde. Das 5(8)-Methyl-8(5)-oxy-1,2-benzanthrachinon sublimiert im Vakuum in orangeroten Nadeln. Leicht löslich in Xylol. Aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 173—175°. Konz. Schwefelsäure löst mit weinroter Farbe.

0,0295 g Subst.: 0,0858 g CO_2, 0,0108 g H_2O.

$C_{19}H_{12}O_3$ Ber. C 79,2 H 4,2
Gef. „ 79,3 „ 4,1

Kondensation von Naphthalin-dicarbonsäure-anhydrid mit 1,4-Dioxy-naphthalin

Verschmilzt man 8,5 g Anhydrid und 6,8 g Naphthohydrochinon mit 48 g Natrium-aluminiumchlorid (1:5) ebenso wie bei der Kondensation zum angewandten Naphth-chinizarin

beschrieben, so erhält man nach der Zersetzung ein dunkelrot gefärbtes Kondensationsprodukt, das sich sehr leicht in Nitrobenzol und gut in Chlorbenzol löst. Im Vakuum sublimiert das 5,8-Dioxy-1,2,6,7-dibenzanthrachinon in glänzenden, karminroten, spießigen Nadeln. Schmp. 246°.

0,0290 g Subst.: 0,0826 g CO_2, 0,0091 g H_2O.

$C_{22}H_{12}O_4$	Ber. C 77,7	H 3,6
	Gef. „ 77,7	„ 3,5

Kondensation von Naphthalin-dicarbonsäure-anhydrid mit α-Naphthol

9 g Anhydrid und 7,2 g α-Naphthol wurden in eine Schmelze von 40 g Aluminiumchlorid und 8 g Kochsalz eingetragen und eine halbe Stunde bei 220° gerührt. Die Aufarbeitung war die gleiche wie bei der Kondensation mit p-Chlorphenol. Das 5(8)-Oxy-1,2,6,7-dibenzanthrachinon sublimiert in braunroten Nadeln, die in Xylol gut löslich sind. Es schmilzt bei 261—263°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist blau.

0,0288 g Subst.: 0,0862 g CO_2, 0,0099 g H_2O.

$C_{22}H_{12}O_3$	Ber. C 81,5	H 3,7
	Gef. „ 81,6	„ 3,8

Kondensation von 4,5-Dichlor-phthalsäure-anhydrid mit Naphthalin

28 g 4,5-Dichlor-phthalsäure-anhydrid und 39 g Naphthalin in 250 g Schwefelkohlenstoff wurden mit 47 g Aluminiumchlorid kondensiert und in üblicher Weise aufgearbeitet. Die resultierende 4′,5′-Dichlor-phenyl-naphthyl-keton-2′-carbonsäure wurde aus Chloroform und Eisessig umkrystallisiert; spitz rhombenförmige Krystalle vom Schmp. 207,5°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist zunächst grün, wird rasch rot und schließlich violett.

0,1995 g Subst.: 0,1650 g AgCl.

$C_{18}H_{10}O_3Cl_2$	Ber. Cl 20,6	Gef. Cl 20,4

Methylester der 4′,5′-Dichlor-naphthoyl-benzoesäure zeigt einen Schmp. von 151°.

Ringschluß der Säure zum 6,7-Dichlor-1,2-benzanthrachinon

5 g Säure in 50 g konz. Schwefelsäure wurden $1^1/_2$ Stunden unter Rühren auf 60° erwärmt. Das Chinon bildet aus Toluol intensiv gelbe Krystalle vom Schmp. 227°. Gibt mit alkalischer Hyposulfitlösung eine rote Küpe. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist olivgrün.

0,1837 g Subst.: 0,1603 g AgCl.

$C_{18}H_8O_2Cl_2$ Ber. Cl 21,7 Gef. Cl 21,6

Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit 1,4-Dichlor-naphthalin

19 g Phthalsäure-anhydrid und 47 g 1,4-Dichlor-naphthalin wurden gut verrieben und mit 39 g Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad allmählich unter Rühren erhitzt. Bei lebhafter Salzsäureentwicklung wurde das Kondensationsprodukt schwarzbraun und bald zähflüssig, wodurch ein weiteres Rühren unmöglich wurde. Nach 8 Stunden wurde zersetzt, mit Sodalösung ausgekocht und die Ketonsäure mit Salzsäure ausgefällt. Ausbeute 84%.

Ringschluß des Säuregemisches zu den Dichlor-benzanthrachinonen

33 g rohes Säuregemisch wurde mit der 10fachen Menge konz. Schwefelsäure dreiviertel Stunde lang auf 120° erhitzt. Dann wurde in Wasser gegossen, filtriert und der Rückstand mit Sodalösung ausgekocht.

Trennung der gebildeten Dichlor-benzanthrachinone

Das Rohprodukt wurde wiederholt mit Benzol extrahiert. Aus den ersten Auszügen erhielt man nach dem Abdampfen des Benzols durch fraktioniertes Krystallisieren des Rückstandes aus Xylol und Eisessig das leicht lösliche angulare Dichlor-naphthanthrachinon vom Schmp. 248° und das schwerer lösliche lineare Benzanthrachinon vom Schmp. 296°. Das angulare Chinon bildet gelbe Nadeln und gibt mit alkalischer Hyposulfitlösung eine rote Küpe.

0,2031 g Subst.: 0,1763 g AgCl.

$C_{18}H_8O_2Cl_2$ Ber. Cl 21,7 Gef. Cl 21,5

Das lineare Dichlor-benzanthrachinon vom Schmp. 296° ist schwer löslich in Eisessig und Xylol. Aus diesem prismatische, zitronengelbe Nadeln, die schief auslöschen. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. Die Lösung in heißem Eisessig wird durch Kochen mit Zinkstaub karminrot; die Färbung verschwindet immer wieder beim Durchschütteln mit Luft.

0,0902 g Subst.: 0,0789 g AgCl.

$C_{18}H_8O_2Cl_2$ Ber. Cl 21,7 Gef. Cl 21,6

Zur selben Verbindung gelangte man rascher auf folgendem Wege: die rohe Ketonsäure (Säuregemisch) wurde in Sodalösung gelöst; durch Aussalzen mit Kochsalzlösung konnte ein gut krystallisierendes Natriumsalz einer Dichlor-naphthoylbenzoesäure abgeschieden werden. Daraus wurde durch Salzsäure die Säure frei gemacht und aus Eisessig und Toluol umkrystallisiert. Beim Ringschluß mit konz. Schwefelsäure (gleiche Bedingungen wie für das Säuregemisch angegeben) resultierte das Chinon vom Schmp. 296°.

Aus den letzten Benzolauszügen des obenerwähnten Rohproduktes schied sich ein drittes Dichlor-benzanthrachinon nahezu rein aus. Es krystallisiert aus Benzol, in dem es schwer löslich ist, in feinsten bis haarartigen blaßgelben Nadeln vom Schmp. 310°. Es löst sich gut in heißem Eisessig und gibt eine grüne Küpe. Aus diesem Grunde ist ihm eine lineare Anellierung zuzuteilen. Die heiße Eisessiglösung färbt sich auf Zusatz von Zinkstaub rot, welche Färbung beim Schütteln mit Luft immer wieder verschwindet.

0,2051 g Subst.: 0,1782 g AgCl.

$C_{18}H_8O_2Cl_2$ Ber. Cl 21,7 Gef. Cl 21,5

Der I. G. Farbenindustrie Frankfurt a. M. sei auch an dieser Stelle bestens gedankt für die freundliche Überlassung von 1-Amino-naphthalin-sulfosäure-(2) als Ausgangsmaterial.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig

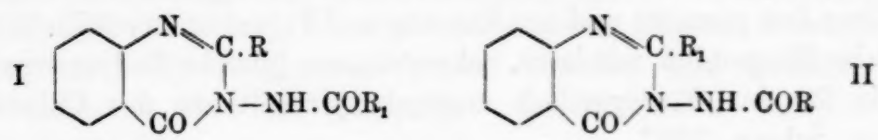
Umwandlung von Chinazolonen in Triazolderivate, III

Von **Gustav Heller**

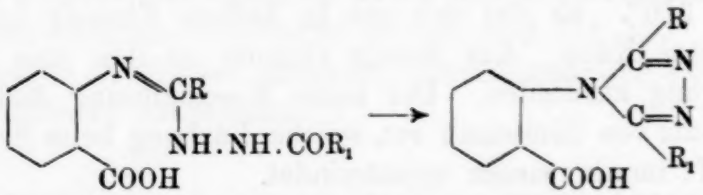
(Nach Versuchen von **Rudolf Mecke**)

(Eingegangen am 20. Mai 1931)

Nach den bisherigen Versuchen[1]) hat sich ergeben, daß aus isomeren Chinazolonen der Formeln I und II durch Erhitzen mit Alkali dieselben Säuren entstehen. Da diese gegen



Reagenzien außerordentlich beständig sind, muß man annehmen, daß sie einen Triazolring enthalten, welcher in der Weise entsteht, daß sich (beispielsweise bei I) der Ring zunächst in folgender Art öffnet und in anderer Weise wieder schließt; es

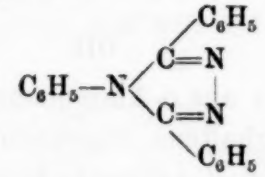


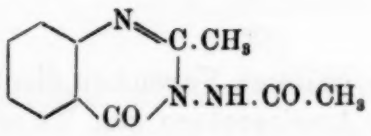
ergiebt sich aus diesem Symbol ohne weiteres, daß durch die Triazolbildung die Isomerie der Moleküle I und II verschwindet.

Ein direkter Beweis für die Entstehung der Triazolkörper wurde nun in folgender Tatsache gefunden. Die aus 2-Phenyl-3-benzoylamino-4-chinazolon (Formel I, in der $R = R_1 = C_6H_5$ ist) durch Erhitzen mit Alkali erhaltene Substanz, die nach Vorstehendem als 1'-Carboxyphenyl-2,5-diphenyl-1,3,4-triazol

[1]) Dies. Journ. (2) **126**, 76 (1930).

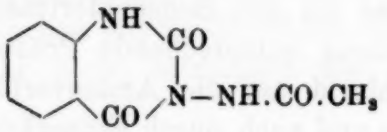
anzusehen ist, spaltet beim Erhitzen über dem Schmelzpunkt Kohlendioxyd ab und geht glatt in 1,2,5-Triphenyl-1,3,4-triazol (III) über.

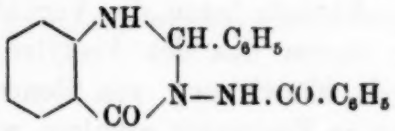
III 

 IV

Um die Reichweite der Reaktion zu umgrenzen, wurden dann noch andere 3-Aminochinazolone auf ihr Verhalten gegen Alkali hin untersucht. Das nach G. Heller[1]) dargestellte 2-Methyl-3-acetylamino-4-chinazolon (IV), welches sich in Alkali leicht löst, blieb bei zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade im wesentlichen unverändert. Ebenso erwies sich die Acetylverbindung des in der Formel schon größere Abweichung (Ersatz von —N=CR—N— durch —NH—CO—N) zeigenden 3-Acetaminobenzoylenharnstoffs (V) sowohl beim Erhitzen mit wäßriger, wie mit methylalkoholischer Lauge als unangegriffen.

Abgesehen von einigen anderen, von G. Heller erhaltenen Abkömmlingen des 3-Aminochinazolons, welche für die Umlagerungsversuche nicht besonders geeignet erschienen, ist damit die Zahl der in Betracht kommenden, bisher bekannten Chinazolone erschöpft. Deshalb wurden neue Verbindungen darzustellen versucht.

V 

 VI

In der Absicht, das nicht bekannte 2-Phenyl-3-benzoylamino-4-ketotetrahydrochinazolin (VI) zu erhalten, wurde 2-Phenyl-3-benzoylamino-4-chinazolon (VII) mit Zink und Essigsäure reduziert. Es zeigte sich aber, daß die Benzoylaminogruppe am Stickstoff dem Angriff des Reduktionsmittels nicht standhielt, während eine Reduktion des Kerns nicht erfolgte. Die erhaltene Substanz erwies sich als identisch mit dem sogenannten Phen-β-phenyl-α-oxymiazin[2]) (2-Phenyl-4-oxychinazol, VIII).

---

[1]) Dies. Journ. (2) 111, 42 (1925).

[2]) Bischler u. Lang, Ber. 28, 289 (1885) u. a.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig

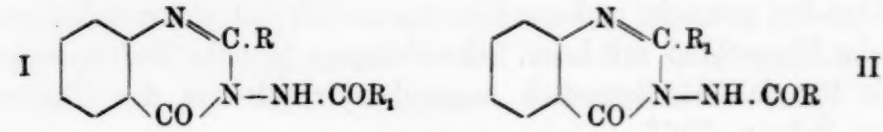
Umwandlung von Chinazolonen in Triazolderivate, III

Von **Gustav Heller**

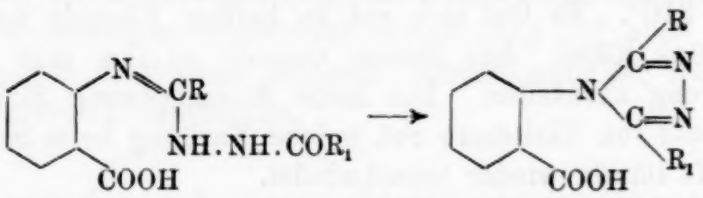
(Nach Versuchen von **Rudolf Mecke**)

(Eingegangen am 20. Mai 1931)

Nach den bisherigen Versuchen[1]) hat sich ergeben, daß aus isomeren Chinazolonen der Formeln I und II durch Erhitzen mit Alkali dieselben Säuren entstehen. Da diese gegen



Reagenzien außerordentlich beständig sind, muß man annehmen, daß sie einen Triazolring enthalten, welcher in der Weise entsteht, daß sich (beispielsweise bei I) der Ring zunächst in folgender Art öffnet und in anderer Weise wieder schließt; es

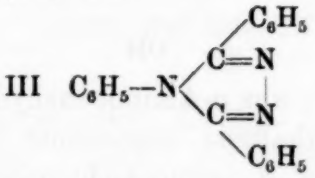


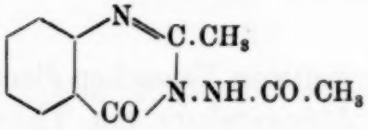
ergiebt sich aus diesem Symbol ohne weiteres, daß durch die Triazolbildung die Isomerie der Moleküle I und II verschwindet.

Ein direkter Beweis für die Entstehung der Triazolkörper wurde nun in folgender Tatsache gefunden. Die aus 2-Phenyl-3-benzoylamino-4-chinazolon (Formel I, in der $R = R_1 = C_6H_5$ ist) durch Erhitzen mit Alkali erhaltene Substanz, die nach Vorstehendem als 1'-Carboxyphenyl-2,5-diphenyl-1,3,4-triazol

[1]) Dies. Journ. (2) **126**, 76 (1930).

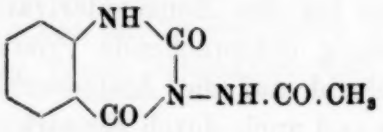
anzusehen ist, spaltet beim Erhitzen über dem Schmelzpunkt Kohlendioxyd ab und geht glatt in 1,2,5-Triphenyl-1,3,4-triazol (III) über.

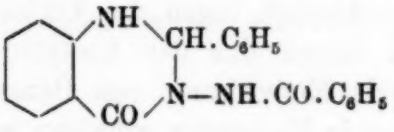
III 

 IV

Um die Reichweite der Reaktion zu umgrenzen, wurden dann noch andere 3-Aminochinazolone auf ihr Verhalten gegen Alkali hin untersucht. Das nach G. Heller[1]) dargestellte 2-Methyl-3-acetylamino-4-chinazolon (IV), welches sich in Alkali leicht löst, blieb bei zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade im wesentlichen unverändert. Ebenso erwies sich die Acetylverbindung des in der Formel schon größere Abweichung (Ersatz von —N=CR—N— durch —NH—CO—N) zeigenden 3-Acetaminobenzoylenharnstoffs (V) sowohl beim Erhitzen mit wäßriger, wie mit methylalkoholischer Lauge als unangegriffen.

Abgesehen von einigen anderen, von G. Heller erhaltenen Abkömmlingen des 3-Aminochinazolons, welche für die Umlagerungsversuche nicht besonders geeignet erschienen, ist damit die Zahl der in Betracht kommenden, bisher bekannten Chinazolone erschöpft. Deshalb wurden neue Verbindungen darzustellen versucht.

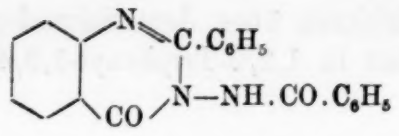
V 

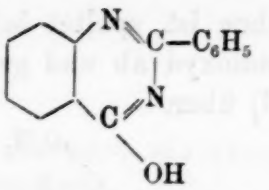
 VI

In der Absicht, das nicht bekannte 2-Phenyl-3-benzoylamino-4-ketotetrahydrochinazolin (VI) zu erhalten, wurde 2-Phenyl-3-benzoylamino-4-chinazolon (VII) mit Zink und Essigsäure reduziert. Es zeigte sich aber, daß die Benzoylaminogruppe am Stickstoff dem Angriff des Reduktionsmittels nicht standhielt, während eine Reduktion des Kerns nicht erfolgte. Die erhaltene Substanz erwies sich als identisch mit dem sogenannten Phen-β-phenyl-α-oxymiazin[2]) (2-Phenyl-4-oxychinazol, VIII).

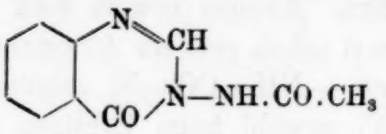
---

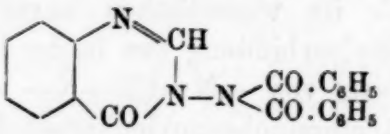
[1]) Dies. Journ. (2) 111, 42 (1925).
[2]) Bischler u. Lang, Ber. 28, 289 (1885) u. a.

VII 

 VIII

Zu weiteren Versuchen diente das aus o-Aminobenzhydrazid mit Ameisensäure von Thode erhaltene sogenannte Methenyl-o-aminobenzhydrazid (2-Phenyl-3-amino-4-chinazolon), dessen Acetylverbindung (IX) leicht zu erhalten war. Dieselbe Substanz entstand durch Erhitzen von o-Aminobenzacetylhydrazid mit Ameisensäure, womit die Struktur der neuen Verbindung bestimmt ist. Wie das Methylderivat IV ist auch diese Substanz gegen 2 n-Natronlauge bei Wasserbadtemperatur be-

IX 

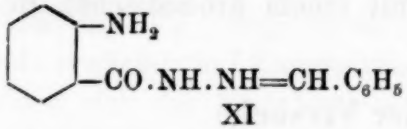
 X

ständig. Durch vierstündiges Erhitzen mit 15prozent. Natronlauge auf dem Wasserbade wurde die Acetylgruppe abgespalten und ein Teil der Moleküle zu Anthranilsäure abgebaut. Als schließlich die Acetylverbindung mit 2 n-Natronlauge längere Zeit auf freier Flamme gekocht wurde, fand vollständige Spaltung statt. Die Bildung eines Triazolderivates ließ sich nicht feststellen.

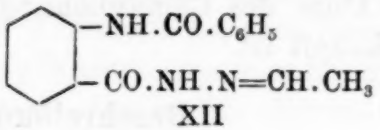
Ähnlich lagen die Verhältnisse bei den Benzoylderivaten, von denen das der Acetylverbindung entsprechende Produkt durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Aminoverbindung in Essigester erhalten wurde und auch durch Einwirkung von Ameisensäure auf o-Aminobenzbenzoylhydrazid entstand, während die Dibenzoylverbindung, der wohl die Formel X zukommt, beim Benzoylieren in Pyridin sowohl aus der Amino- als auch der Monobenzoylverbindung resultierte. Beim Kochen mit 2 n-Natronlauge erfolgte gleichfalls Aufspaltung unter Bildung von Anthranilsäure und Benzoesäure. Bei der Monobenzoylverbindung konnte als Zwischenprodukt o-Aminobenzbenzoylhydrazid gefaßt werden.

Man hätte erwarten können, daß, wie Ameisensäure mit o-Aminobenzhydrazid den Chinazolonring schließt, Aldehyde imstande sein sollten, Hydrochinazolone zu liefern; Thode

erhielt aber unter Anwendung von Benzaldehyd nur Benzal-o-aminobenzhydrazid (XI), welches mit Säuren wieder in die



XI

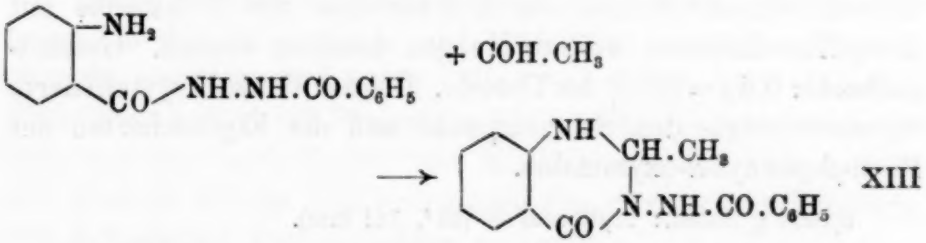


XII

Komponenten zerfällt. Aliphatische Aldehyde verhalten sich nicht anders. Mit Formaldehyd entstand schon bei 0° ein öliges Kondensationsprodukt, das mit verdünnten Säuren bei Zimmertemperatur wieder gespalten wurde. Mit Acetaldehyd wurde ein krystallisiertes Derivat erhalten, das ebenfalls leicht zerfiel. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Äthylidenderivat entstand o-Benzoylamino-benzäthylidenhydrazid (XII), das beim Erhitzen mit Säuren in 2-Phenyl-3-amino-4-chinazolon überging.

Letztere Substanz reagiert in alkoholischer Lösung auch in der Wärme nicht mit Acetaldehyd, doch wurde das Äthylidenderivat erhalten, als die Krystalle mit überschüssigem unverdünntem Acetaldehyd unter Kühlung zusammengebracht wurden; die Substanz wird schon beim Erwärmen mit Wasser gespalten.

Schließlich zeigte es sich, daß Ringschluß unter der Einwirkung von Aldehyd erfolgte, wenn ein Acylrest in der Hydrazinogruppe steht. Acetaldehyd gab mit o-Amino-benzbenzoylhydrazid ein Kondensationsprodukt, das bei zweistündigem Kochen mit 2 n-Salzsäure nicht gespalten wurde, also in folgender Weise entstanden war.



XIII

Die Verbindung ist demnach als 2-Methyl-3-benzoylamino-4-ketotetrahydrochinazolin zu bezeichnen. Durch 2 n-Natronlauge wird die Substanz beim Kochen, wie die nichthydrierte Verbindung, nicht ganz glatt in Anthranilsäure und Benzoesäure gespalten.

Es scheint demnach eine Umlagerung von 3-Aminochinazolonen in Triazolderivate nur dann zu erfolgen, wenn das C_2-Atom des Chinazolonringes mit einem aromatischen Rest verknüpft ist.

Beschreibung der Versuche

1,2,5-Triphenyl-1,3,4-triazol (III)

1 g über das Natriumsalz gereinigtes 1'-Carboxyphenyl-2,5-diphenyl-1,3,4-triazol[1]) vom Schmp. 310° wurde bis zum Aufhören der Bläschenbildung auf 350° erhitzt, was ungefähr 1 Stunde in Anspruch nahm; dabei bildete sich ein krystallisiertes Sublimat. Die nach dem Erkalten erstarrte Schmelze wurde aus 70proz. Essigsäure umkrystallisiert und dann aus Alkohol, wobei kleine Nadeln vom Schmp. 292° erhalten wurden. Das getrennt isolierte Sublimat war damit identisch. Die Substanz ist zweifellos 1,2,5-Triphenyl-1,3,4-triazol[2]).

3,898 mg Subst.: 0,469 ccm N (19,5°, 760 mm).

$C_{20}H_{15}N_3$ Ber. N 14,17 Gef. N 14,03

Reduktion von 2-Phenyl-3-benzoylamino-4-chinazolon[3])

Die Lösung von 1 g 2-Phenyl 3-benzoylamino-4-chinazolon in 15 g 90prozent. Essigsäure wurde mit 2 g Zinkstaub allmählich versetzt und 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die filtrierte Flüssigkeit schied auf Zusatz von Wasser ein Reduktionsprodukt in krystalliner Form aus; nach Behandeln des Filtrates mit Schwefelwasserstoff und durch Ausziehen des Zinkstaubs mit Essigsäure konnten weitere Mengen erhalten werden. Gesamtausbeute: 0,5 g = 80% der Theorie. Die aus Benzol krystallisierte Substanz zeigte den Schmelzpunkt und die Eigenschaften des Phen-β-phenyl-α-oxymiazins.

0,1004 g Subst.: 11,04 ccm N (22°, 751 mm).

$C_{14}H_{10}ON_2$ Ber. N 12,61 Gef. N 12,57

---

[1]) Dies. Journ. [2] **120**, 54 (1928).

[2]) Stolle, dies. Journ. [2] **73**, 291 (1906); Busch u. Schneider, dies. Journ. [2] **89**, 318 (1914).

[3]) G. Heller, dies. Journ. [2] **111**, 46 (1925).

3-Acetamino-4-chinazolon (IX)

1 g 3-Amino-4-chinazolon (Methenyl-o-aminobenzhydrazid)[1]) wurde mit 1 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; auf Zugabe von wenig Wasser nach dem Erkalten schied sich die Acetylverbindung aus. Sie ist im allgemeinen leicht löslich und krystallisiert aus Essigester in derben Prismen vom Schmp. 206°.

5,656 mg Subst.: 1,003 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{10}H_9O_2N_3$ Ber. N 20,73 Gef. N 20,69

Die Substanz entstand auch durch Erhitzen von einem Teil o-Aminobenzacetylhydrazid mit $^1/_2$ Teil 95prozent. Ameisensäure auf dem Wasserbade. Beim Erwärmen mit der 20fachen Menge 2n-Natronlauge erfolgte Lösung, doch war die Verbindung nach 2 Stunden auf dem Wasserbade noch unverändert. Erst nach mehrstündigem Kochen mit 2n-Lauge war vollständige Spaltung erfolgt, und es konnte durch Zugabe von gesättigter Natronlauge allmählich das Salz der Anthranilsäure zur Abscheidung gebracht werden.

3-Dibenzoylaminochinazolon (X)

Die Substanz, aus Methenyl-o-aminobenzhydrazid mit 3 Teilen Pyridin und Benzoylchlorid in üblicher Weise erhalten, ist im allgemeinen leicht löslich und krystallisiert aus 70prozent. Essigsäure in vierseitigen Prismen vom Schmp. 205°.

5,227 mg Subst.: 0,514 ccm N (19°, 757 mm).

$C_{22}H_{15}O_2N_3$ Ber. N 11,38 Gef. N 11,45

Durch mehrstündiges Erwärmen mit 10 Teilen 2n-Natronlauge auf dem Wasserbade und schließlich auf freier Flamme ging die Substanz in Lösung. Die beim Stehen klar bleibende Flüssigkeit schied mit Essigsäure geringe Mengen unveränderter Substanz ab; nach Zusatz von Mineralsäure fiel Benzoesäure aus, und im Filtrat ließ sich durch Diazotieren und Kupplung mit β-Naphthol Anthranilsäure nachweisen.

3-Benzoylaminochinazolon

Beim allmählichen Versetzen der warmen Lösung des Methenyl-o-aminobenzhydrazids in der 60fachen Menge Essig-

[1]) Thode, dies. Journ. [2] **69**, 100 (1904).

ester mit Benzoylchlorid bildete sich die Monobenzoylverbindung und krystallisierte nach dem Abfiltrieren von salzsaurer Base und Konzentrieren aus. Die Verbindung scheidet sich aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 194° ab.

4,839 mg Subst.: 0,602 ccm N (21°, 742 mm).

$C_{15}H_{11}O_2N_3$ Ber. N 15,85 Gef. N 15,73

3-Benzoylaminochinazolon läßt sich auch durch Erhitzen von o-Aminobenzbenzoylhydrazid mit Ameisensäure auf dem Wasserbade erhalten und geht durch Benzoylieren in Pyridin in die Dibenzoylverbindung über.

Als der Monobenzoylkörper in der gleichen Alkalikonzentration, worin er leicht löslich ist, zum Sieden erhitzt wurde, schied sich in der Hitze o-Aminobenzbenzoylhydrazid aus, wie durch direkten Vergleich festgestellt wurde; setzt man das Kochen länger fort, so geht die Substanz wieder in Lösung, und es findet Spaltung in Anthranilsäure und Benzoesäure statt.

o-Aminobenzäthylidenhydrazid (XI)

Als 3 g o-Aminobenzhydrazid in 9 g Alkohol gelöst und wieder abgekühlt, dann mit reinem Acetaldehyd versetzt wurden, ging die zum Teil auskrystallisierte Substanz wieder in Lösung, worauf nach kurzer Zeit Krystallisation erfolgte. Die Verbindung ist im allgemeinen leicht löslich und scheidet sich aus Benzol in flachen Prismen vom Schmp. 150° ab. Ihre alkoholische Lösung fluoresziert blau.

0,0854 g Subst.: 17,78 ccm N (21°, 744 mm).

$C_9H_{11}ON_3$ Ber. N 23,72 Gef. N 23,66

In 2n-Salzsäure löst sich die Verbindung sofort, und es tritt der Geruch nach Acetaldehyd auf, durch Einleiten von Salzsäuregas läßt sich o-Aminobenzhydrazidchlorhydrat zur Abscheidung bringen.

o-Benzoylaminobenzäthylidenhydrazid (XII)

Die Benzoylierung des Äthylidenderivates erfolgt in Pyridin; aus Essigester krystallisieren farblose Nadeln vom Schmp. 207° ($C_{11}H_{15}O_2N_3$: Ber. N 14,95, Gef. N 15,11). Beim Erhitzen der

Substanz mit verdünnter Salzsäure erfolgt Abspaltung des Acetaldehyds und Bildung von 2-Phenyl-3-amino-4-chinazolon, ebenso beim Erwärmen im Ölbad auf 125°.

2-Phenyl-3-äthylidenamino-4-chinazolon

Als 0,3 g 2-Phenyl-3-amino-4-chinazolon unter Kühlung mit 3,5 g Acetaldehyd geschüttelt wurden, ging die Substanz in Lösung, während das Reaktionsprodukt sich allmählich ausschied. Nach 1 Stunde wurde mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt. Die meist leicht lösliche Verbindung krystallisiert aus Essigester in Balken vom Schmp. 137°. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, auch schon durch Kochen mit Wasser tritt Spaltung in die Komponenten ein.

0,1258 g Subst.: 17,58 ccm N (19°, 749 mm).

$C_{16}H_{13}ON_3$ Ber. N 15,97 Gef. N 16,10

2-Methyl-3-benzoylamino-4-Ketotetrahydrochinazolin (XIII)

0,5 g o-Aminobenzbenzoylhydrazid in der 4fachen Menge Alkohol kondensieren sich auf Zugabe von Acetaldehyd langsam schon in der Kälte, schneller bei einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade. Die Substanz scheidet sich beim Erkalten größtenteils aus, der Rest auf Zugabe von etwas Wasser. Aus Essigester krystallisieren auf Zusatz von Ligroin Nadelbüschel vom Schmp. 193°.

0,074 g Subst.: 9,78 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{16}H_{15}O_2N_3$ Ber. N 14,95 Gef. N 14,99

Durch Kochen mit verdünnter Säure wird die Verbindung nicht verändert. Nach 3stündigem Erhitzen mit 2n-Natronlauge war die Substanz gespalten und es konnten, wie vorher, Anthranilsäure neben Benzoesäure nachgewiesen werden.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

Chinolinderivate, XXV

Synthese 2-phenylierter 2′-Methyl-4′-oxy-5′-i-propyl-4-chinoline

Von **Hanns John** und **Emil Andraschko**

(Eingegangen am 30. Mai 1931)

Aus an anderer Stelle zu erörternden Gründen war die Bereitung von 4-Chinolinen notwendig, in denen das 2-ständige H-Atom durch das 5-Methyl-2-i-propyl-phenol ersetzt ist. Die Darstellung einiger dieser Verbindungen sei im Nachfolgenden beschrieben.

Die 2-Phenyl-2′-methyl-4′-oxy-5′-i-propyl-chinolin-4-carbonsäure wurde aus Isatin und 4-Oxy-2-methyl-5-i-propyl-acetophenon unter den bisher angewandten Bedingungen in einer Ausbeute von 56,5% d. Th. erlangt. Der Äthylester dieser Säure schmilzt bei 131°. Decarboxylierung derselben führte zum 2-Phenyl-2′-methyl-4′-oxy-5′-i-propyl-chinolin. Ersatz des Isatins durch 5-Jod-isatin ergab vorläufig in einer Menge von 65,5% d. Th. die 2-Phenyl-2′-methyl-4′-oxy-5′-i-propyl-6-jod-chinolin-4-carbonsäure. Das 2-Phenyl-2′,4-dimethyl-4′-oxy-5′-i-propyl-chinolin wurde durch Kondensation von o-Amino-acetophenon mit 4-Oxy-2-methyl-5-i-propyl-acetophenon gewonnen.

Beschreibung der Versuche

2-Phenyl-2′-methyl-4′-oxy-5′-i-propyl-chinolin-4-carbonsäure, $C_9H_5N.COOH.C_6H_2.CH_3.OH.CH:(CH_3)_2$

3 g Isatin werden in 21,5 ccm 33 prozent. Kalilauge gelöst, 4,3 g 4-Oxy-2-methyl-5-i-propyl-acetophenon[1])

[1]) Behn, D.R.P. 95901; C. 1898, I, 1223.

(Schmp. 126°) zugefügt und hierauf die rotbraun gefärbte Lösung 12 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erwärmt. Dann wird der Inhalt des Kolbens mit 25 ccm Wasser verdünnt, die Lösung nach Zusatz von ein wenig Tierkohle filtriert und das Filtrat in der Kälte mit 2/n-Essigsäure schwach angesäuert. Nach 24 stündigem Stehen im Kühlschrank wird die ausgefällte, gelbe Substanz mit kaltem Wasser neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 3,9 g. Schmp. 265°. Dieses Produkt wird in 100 ccm 2 n-Sodalösung gelöst, die Lösung heiß filtriert und das Filtrat nach dem Erkalten mit 2 n-Essigsäure angesäuert. Nach Waschen und Trocknen bei 110° wiegt die so erlangte bei 277° schmelzende Substanz 3,6 g. Umkrystallisation aus 1500 ccm Wasser liefert große, prismatische, an den Enden zugespitzte Krystalle, die bei 280° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 50 ccm 75 prozent. Alkohol läßt kein Ansteigen des Schmelzpunktes beobachten. Umkrystallisation aus 100 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 282°.

0,1372 g Subst.: 5,5 ccm N (22°, 752 mm).

$C_{20}H_{19}O_3N$ Ber. N 4,36 Gef. N 4,45

0,2200 g Subst.: 6,64 ccm n/10-NaOH.

Ber. 6,84 ccm.

Die Säure löst sich in der Hitze in Eisessig, Methyl-, Äthyl-, i-Propylalkohol und Äther, sehr schwer in Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol. In Wasser ist das Produkt bei Zimmertemperatur zu 0,03% löslich.

Chlorhydrat und Nitrat sind leicht löslich, das Sulfat bildet rhombische Platten.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung dieses Chinolinderivates lange, strahlig angeordnete, in der Hitze lösliche Nadeln, Kaliumchromat einen krystallinischen Niederschlag, Kaliumferrocyanid eine blaugrüne, voluminöse Fällung. Jod–Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Substanz einen Niederschlag, der aus unregelmäßig ausgebildeten, plattenförmigen Krystallen besteht. Das Pikrat ist in Alkohol leicht löslich.

Das Li-, Be-, Mg- und Ru-Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. Das Al-Salz kommt in farblosen, großen Prismen, das Ca-Salz in lanzettförmigen Nadeln, das Fe-Salz in rhombischen Platten. Co- und Ni-Salz bilden in der Hitze lösliche, amorph erscheinende Niederschläge.

Das Cu-Salz stellt eine undeutlich krystallisierte, schwer lösliche Fällung dar, das Rb-Salz an den Enden zugespitzte Nadeln, das Sr-Salz kleine, oft zu sternchenförmigen Drusen vereinigte Nadeln, das Zr- und Rh-Salz amorphe Fällungen. Das Ag- und Cd-Salz sind schwer löslich und krystallisieren in kleinen, meist zu dichten Drusen vereinigten Prismen. Das Ba-Salz kommt in schönen, großen Prismen, das Pt-Salz bildet einen undeutlich krystallisierten Niederschlag, das Au-Salz unregelmäßige, plattenförmige Krystalle, das Hg-Salz schwer lösliche, prismatische, das Pb-Salz wasserlösliche, strahlig angeordnete Nadeln, das Bi-Salz einen undeutlich ausgeprägten Niederschlag, das UO_2-Salz lanzettförmige, schwer lösliche Nadeln.

Die Lösung der Säure in Wasser wird nach Hinzufügen von verdünnter Eisenchloridlösung beim Erwärmen rotbraun.

2-Phenyl-2′-methyl-4′-oxy-5′-i-propyl-chinolin-4-carbonsäure-äthylester,

$C_9H_5N.COO.C_2H_5.C_6H_2.CH_3.OH.CH:(CH_3)_2$

2 g Säure (Schmp. 282°), 3,2 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) und 20 ccm absoluter Alkohol werden unter Rückflußkühlung 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird die Hälfte der Flüssigkeit abdestilliert, der Inhalt des Kolbens in 50 ccm Eiswasser gegossen und unter Kühlung mit 10 prozent. Sodalösung schwach alkalisch gemacht. Es fällt ein gelb gefärbter Niederschlag aus, der nach 24 stündigem Stehen im Eisschrank auf einer Nutsche gesammelt, sulfatfrei und neutral gewaschen wird. Nach Trocknen im Vakuum wiegt die so erlangte Substanz 1,9 g. Schmp. 126°. Zwecks Reinigung wird das Produkt zunächst aus 50 ccm trockenem Äther umkrystallisiert. Umkrystallisation der nun bei 128° schmelzenden Nadeln aus 20 ccm 70 prozent. Alkohol ergibt 1,7 g farbloser, prismatischer Krystalle vom Schmp. 131°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 12 ccm Benzol liefert schöne, an den Enden zugespitzte, meist zu Sternchen vereinigte Prismen vom gleichen Schmelzpunkt.

0,1922 g Subst.: 7,3 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{22}H_{23}O_3N$ Ber. N 4,01 Gef. N 4,21

Der Äthylester löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Amylalkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, schwer in Petroläther und Wasser.

Die Lösung dieses Esters in Wasser färbt sich durch Eisenchlorid hellrot.

2-Phenyl-2′-methyl-4′-oxy-5′-i-propyl-chinolin,

$C_9H_6N.C_6H_2.CH_3.OH.CH:(CH_3)_2$

5 g 2-Phenyl-2′-methyl-4′-oxy-5′-i-propyl-chinolin-4-carbonsäure (Schmp. 282°) werden in einer Retorte zunächst mit kleiner Flamme zum Schmelzen gebracht und nach Beendigung der Gasentwicklung der gelb gefärbte Inhalt der Retorte abdestilliert. Das so erhaltene hellgelbe Öl erstarrt bald zu einer krystallinischen Masse, die 3,1 g wiegt und bei 102° schmilzt. Zwecks Reinigung wird die Substanz mit 100 ccm 5 prozent. Natronlauge erwärmt, wobei sich die Hauptmenge löst. Diese Lösung wird nach Zusatz von ein wenig Tierkohle filtriert und das Filtrat in der Kälte mit Essigsäure schwach angesäuert. Es fällt eine klebrige Masse aus, welche sich einige Zeit später in, meist strahlig angeordnete, feine Nadeln verwandelt. Nach 12 stündigem Stehen im Kühlschrank wird dieses Produkt mit Wasser neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Schmp. 118°. Menge: 2,8 g. Umkrystallisation aus 100 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 121°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 20 ccm 70 prozent. Alkohol läßt kein weiteres Ansteigen des Schmelzpunktes beobachten.

0,2358 g Subst.: 10,3 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{19}H_{19}ON$ Ber. N 5,00 Gef. N 4,87

Die Substanz löst sich bei Zimmertemperatur leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Das Chlorhydrat bildet farblose, in der Hitze lösliche Prismen, das Sulfat nadelförmige Krystalle.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieses Chinolinderivates strahlig angeordnete, farblose, in der Hitze lösliche Nadeln, Kaliumchromat und Kaliumferrocyanid undeutlich krystallinische, schwer lösliche Niederschläge. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung dieser Base eine amorph erscheinende, braune Fällung. Das Pikrat ist in Alkohol sehr leicht löslich.

Die Lösung der Säure in Wasser wird nach Zufügen von verdünnter Eisenchloridlösung beim Erwärmen hellbraun.

2-Phenyl-2′-methyl-4′-oxy-5′-i-propyl-6-jod-chinolin-4-carbonsäure,

$C_9H_4NJ.COOH.C_6H_2.CH_3.OH.CH:(CH_3)_2$

3,8 g 5-Jod-isatin[1]) (Zersetzungsp. 262—264°) werden in 15 g 33prozent. Kalilauge gelöst, 3 g 4-Oxy-2-methyl-5-i-propyl-acetophenon hinzugefügt und hierauf die dunkelbraune Lösung 16 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erwärmt. Dann wird der Inhalt des Kolbens mit 50 ccm Wasser versetzt, wobei sich eine geringe Menge eines harzartigen Stoffes abscheidet, auf dem Wasserbade 10 Minuten erwärmt, warm filtriert, die feste Substanz in den Kolben zurückgebracht und portionsweise mit n/10-Sodalösung so lange — hierzu werden etwa 200 ccm davon benötigt — ausgekocht, bis das Filtrat mit Essigsäure keine Fällung mehr gibt. Das in Alkali unlösliche, harzartige Produkt wiegt nach Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure 0,8 g. Die vereinigten, alkalischen Flüssigkeiten werden auf das Volumen von 100 ccm eingeengt, diese Lösung nach Zusatz von ein wenig Tierkohle filtriert und das Filtrat in der Kälte mit 2 n-Essigsäure angesäuert. Nach 24stündigem Stehen im Kühlschrank wird der undeutlich krystallisierte, orange gefärbte Niederschlag mit kaltem Wasser neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Gewicht der bei 135° schmelzenden Substanz beträgt dann 4,4 g. Das Produkt wird in 200 ccm 2 n/1-Sodalösung gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat mit 2 n/1-Essigsäure angesäuert. Die auf diese Weise erhaltene, gelb gefärbte Substanz wiegt nach Waschen und Trocknen 4,1 g und schmilzt bei 142°. Zwecks Reinigung wird sie aus 100 ccm Äther unter Zuhilfenahme von ein wenig Tierkohle umkrystallisiert, wodurch 4 g nadelförmiger Krystalle vom Schmp. 142° erlangt werden. Nachfolgende Umkrystallisation aus 20 ccm Alkohol liefert gelbe, prismatische Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

0,2652 g Subst.: 7,3 ccm N (18°, 738 mm). — 0,1156 g Subst.: 0,0600 g AgJ.

$C_{20}H_{18}O_3NJ$	Ber.	N 3,13	J 28,41
	Gef.	„ 3,06	„ 28,11

[1]) W. Borsche, H. Weussmann u. A. Fritsche, Ber. 57, 1770 (1924).

Die Säure löst sich in der Hitze leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propylalkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzol, Toluol und Xylol, leicht in verdünnten Mineralsäuren.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieses Chinolinderivates lange, feine, in der Hitze leicht lösliche Nadeln, Kaliumchlorid und Kaliumferrocyanid undeutlich krystallisierte, in der Hitze lösliche Niederschläge. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung dieser Base eine amorph erscheinende Fällung. Das Pikrat ist in Alkohol sehr leicht löslich.

Die Lösung dieser Substanz in Wasser wird beim Hinzufügen von Eisenchlorid rotbraun.

2-Phenyl-2′,4-dimethyl-4′-oxy-5′-i-propyl-chinolin,
$C_6H_5N.CH_3.C_6H_2.CH_3.OH.CH:(CH_3)_2$

1,4 g o-Amino-acetophenon und 2,1 g 4-Oxy-2-methyl-5-i-propyl-acetophenon werden in 15 ccm 96 prozent. Alkohol gelöst und die Lösung nach Hinzufügen von 14 ccm 10 prozent. Natronlauge 10 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Ablauf dieser Zeit wird der Alkohol abdestilliert, die im Kolben zurückbleibende Flüssigkeit mit 15 ccm Wasser verdünnt, nach Zusatz von ein wenig Tierkohle filtriert und mit n/1-Essigsäure neutralisiert. Der dadurch entstehende, krystallinische, schwach gelb gefärbte Niederschlag wird nach 12 stündigem Verweilen im Kühlschrank auf einer Nutsche gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen, scharf abgepreßt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Menge des bei 120° schmelzenden Produktes beträgt dann 1,7 g. Umkrystallisation aus 30 ccm 50 prozent. Alkohol liefert lange, prismatische Krystalle, welche nach Trocknen im Vakuum 1,6 g wiegen und bei 121° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 20 ccm Benzol ergibt kurze, vollkommen weiße Prismen vom gleichen Schmelzpunkt.

0,2704 g Subst.: 12 ccm N (22°, 742 mm).

$C_{20}H_{21}ON$ Ber. N 4,81 Gef. N 4,89

Das Produkt löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propylalkohol, Äther, Chloroform, Toluol und Chlorbenzol, etwas schwerer in Benzol, schwer in Petroläther und 2 n/1-Mineralsäuren.

Das Chlorhydrat bildet große, farblose, in der Hitze lösliche Prismen, das Sulfat in der Hitze etwas lösliche, unregelmäßige, plattenförmige Krystalle, das Nitrat eine undeutlich krystallisierte Fällung.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieses Chinolinderivates farblose, oft zu unregelmäßigen Drusen vereinigte, in der Hitze lösliche Nadeln, Kaliumchromat einen undeutlich krystallisierten Niederschlag, Kaliumferrocyanid leicht lösliche Nadeln. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung dieser Base Abscheidung großer, brauner, prismatischer Krystalle. Das Pikrat ist in Alkohol sehr leicht löslich und kommt aus diesem nach längerem Stehen in vereinzelten, hexagonalen Prismen.

Die Lösung dieses Produktes in Wasser wird durch Eisenchlorid hellrot.

Über Derivate dieser und über die Gewinnung ähnlicher Verbindungen wird später berichtet werden.